

**EXPERIMENTELLE UND STRUKTURCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN PLATINJODIDEN**

von

Wilfried Weigl

aus

Mallersdorf/Ndb.

1971  375

EXPERIMENTELLE UND STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN PLATINJODIDEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von
Wilfried Weigl
aus
Mallersdorf/Ndb.

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 30. 6. 1971

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Jaenicke

1. Berichterstatter: Privatdozent Dr. G. Thiele

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1969 bis April 1971 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Für die Stellung des Themas und die wissenschaftliche Beratung danke ich

Herrn Privatdozent Dr. G. Thiele

INHALTSÜBERSICHT

Seite

	Zusammenfassung	5
1.	Einleitung	10
2.	Das thermische Verhalten der Platinjodide	13
2.1.	Literaturüberblick	13
2.2.	Thermische Untersuchungen an PtJ_4	15
2.2.1.	Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie	15
2.2.2.	Differentialthermoanalyse im präparativen Maßstab	18
2.2.3.	Der thermische Abbau im geschlossenen System	20
2.2.3.1.	Versuchsanordnung	21
2.2.3.2.	Diskussion der Ergebnisse	22
2.2.3.3.	Thermochemische Untersuchungen an den beim Abbau von PtJ_4 erhaltenen Phasen	28
2.3.	Versuche zur Darstellung kristalliner Platinjodide mit Hilfe einer chemischen Transportreaktion	30
3.	Die Darstellung kristalliner Platinjodide mit Hilfe von Hydrothermalsynthesen	35
3.1.	Literaturüberblick	35

3.2.	Die Umsetzung von Platin mit Jodwasserstoff und Jod im wäßrigen Medium	37
3.3.	Der Abbau von PtJ_4 in Jodwasserstoffsäure	40
3.4.	Der Abbau von K_2PtJ_6 unter hydrothermalen Bedingungen	42
3.4.1.	Die Zersetzung von K_2PtJ_6 in H_2O bei 100°C	42
3.4.2.	Der Abbau von K_2PtJ_6 im Temperaturbereich von 120°C bis 250°C	44
3.4.3.	Der Abbau von K_2PtJ_6 im alkalischen Medium	47
3.4.4.	Der Abbau von K_2PtJ_6 im sauren Medium	47
4.	Röntgenographische Strukturuntersuchungen	49
4.1.	Strukturuntersuchungen an $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	49
4.1.1.	Elementarzelle und Raumgruppe	49
4.1.2.	Bestimmung der Atomlagen	50
4.1.3.	IR-spektroskopische Untersuchungen an $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	54
4.1.4.	Diskussion der Struktur	54
4.2.	Strukturuntersuchungen an $\beta\text{-PtJ}_4$	55
4.3.	Röntgenographische Untersuchungen an $\gamma\text{-PtJ}_4$	58
4.4.	Röntgenographische Untersuchungen an $\alpha\text{-PtJ}_2$	59

4.5.	Röntgenographische Untersuchungen an den weiteren, beim chemischen Transport entstandenen Phasen	60
4.6.	Röntgenographische Untersuchungen an β -PtJ ₂	61
4.7.	Strukturuntersuchungen an Pt ₃ J ₈	65
4.7.1.	Elementarzelle und Raumgruppe	65
4.7.2.	Versuche zur Entwicklung eines Strukturmodells für Pt ₃ J ₈	66
4.8.	Untersuchungen an PtJ ₃	68
5.	Experimenteller Teil	69
5.1.	Der Abbau von PtJ ₄ im geschlossenen System	69
5.2.	Die Darstellung von α -PtJ ₂ durch chemischen Transport	71
5.3.	Die Darstellung von Platinjodiden im wäßrigen Medium (Niederdruckhydrothermalsynthese)	72
5.3.1.	Die direkte Jodierung von Platin in HJ-Säure	72
5.3.2.	Der Abbau von PtJ ₄ unter hydrothermalen Bedingungen	73
5.3.3.	Der Abbau von K ₂ PtJ ₆ unter hydrothermalen Bedingungen	74
5.4.	Differentialthermoanalysen (DTA) und thermogravimetrische Analysen (TGA)	74
5.4.1.	DTA	74
5.4.2.	TGA	74

	Seite
5.5. Pyknometrische Dichtebestimmung	75
5.6. Röntgenographischer Teil	78
5.6.1. Herstellung und Auswertung der Pulverdiagramme	78
5.6.2. Zusammenstellung der Pulverdiagramme	78
5.6.3. Einkristallaufnahmen	86
5.6.4. Rechenprogramme	89
6. Literaturverzeichnis	90

Zusammenfassung

Die in dem binären System Platin-Jod auftretenden Phasen wurden mit Hilfe von präparativen, röntgenographischen und thermoanalytischen Methoden charakterisiert.

Platin(IV)-jodid ist polymorph. Es konnte gezeigt werden, daß neben dem bereits früher bekannten α -PtJ₄ zwei weitere Modifikationen existieren. Das kubische β -PtJ₄ entsteht bei der Hydrolyse von Hexajodoplatinaten(IV) und bei der Umsetzung von H₂PtCl₆ mit HJ im wäßrigen Medium.

Die Struktur der β -Form ist eng mit dem Perowskit-Typ verwandt. In einer unvollständigen kubisch dichtesten Packung der Jodatome sind 3/4 der zur Verfügung stehenden Oktaederlücken statistisch mit Platin besetzt. Bei Gegenwart von Pt²⁺-Ionen können diese zusätzlich in die noch freien Oktaederlücken eingebaut werden, so daß bei Fällungsreaktionen leicht Phasen mit höherem Platingehalt, z.B. PtJ_{3,4}, entstehen.

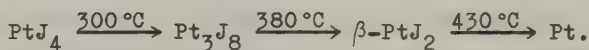
In Lösungen von höheren KJ-Konzentrationen wandelt sich β -PtJ₄ in die tetragonale γ -Modifikation um. Einkristalle des tetragonalen γ -PtJ₄ konnten durch Hydrolyse von konzentrierten K₂PtJ₆-Lösungen im Druckrohr bei 125°C gewonnen werden.

Als Nebenprodukt werden schwarze, in Wasser unlös-

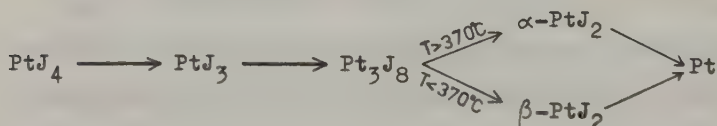
liche Einkristalle des tetragonal kristallisierenden Dihydrates des Platin(IV)-jodids erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die Struktur aus oktaedrischen $[\text{PtJ}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Baugruppen aufgebaut ist. Die beiden H_2O -Moleküle befinden sich in trans-Stellung.

Der thermische Abbau des Platin(IV)-jodids, dessen Verlauf bisher sehr umstritten war, konnte durch differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen vollständig geklärt werden.

Im offenen System, z.B. unter den Bedingungen der Differentialthermoanalyse, nimmt er folgenden Verlauf:



Durch eine umfangreichere Versuchsserie gelang auch die Klärung des Abbauverlaufs unter höheren Jod- drucken z.B. im Druckrohr:



Durch eine Bestimmung der Abbauisothermen und -isobaren konnten erstmals präparative Wege zur Herstellung reiner Präparate der verschiedenen Phasen im System Platin-Jod angegeben werden. Für eine sichere Charakterisierung der Reaktionsprodukte werden jedoch

Einkristalle der einzelnen Jodide benötigt, da nur durch eine Röntgenstrukturanalyse Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung ausgeschlossen werden können.

Dieses Ziel konnte durch präparative Arbeiten unter den Bedingungen einer Niederdruckhydrothermalsynthese und des "chemischen Transports" weitgehend erreicht werden.

Unter hydrothermalen Bedingungen gelang die Herstellung von Einkristallen des PtJ_3 , Pt_3J_8 und des $\beta\text{-PtJ}_2$. Die β -Form des Platin(II)-jodids kristallisiert monoklin, sie erwies sich isomorph zu dem bereits bekannten β -Palladium(II)-jodid. Es liegt ein Aufbau aus dreidimensional verknüpften ebenen Pt_2J_6 -Baugruppen vor, in denen Platin quadratisch-planar durch Jod koordiniert ist. Die Phase Pt_3J_8 kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe P4_12_12 , eine Strukturbestimmung konnte nicht abgeschlossen werden.

Durch "chemischen Transport" im Temperaturgefälle $900 \rightarrow 300^\circ\text{C}$ werden neben denen des kubisch innen-zentrierten α -Platin(II)-jodids Einkristalle von zwei weiteren Platin-Jod-Phasen erhalten, die bisher nur röntgenographisch charakterisiert werden konnten.

Die Daten der bisher beobachteten Platin-Jod-Phasen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Phase	Eigenschaften	Röntgen- daten	Struktur (Raumgruppe)	Lite- ratur
α -PtJ ₄	schwarze Nadeln, längsge- streift $\rho_{\text{pyk}} = 6,70$	$a = 12,90 \text{ \AA}$ $b = 15,64 \text{ \AA}$ $c = 6,90 \text{ \AA}$ $V = 1392 \text{ \AA}^3$ $Z = 8$ $\rho_{\text{Rö}} = 6,71$	$\infty_1[\text{PtJ}_{4/2}\text{J}_2]$ (Pbca)	4)
β -PtJ ₄	schwarzes Pulver $\rho_{\text{pyk}} = 6,06^{14)}$	$a = 5,60 \text{ \AA}$ $V = 176 \text{ \AA}^3$ $Z = 1$ $\rho_{\text{Rö}} = 6,69$	$\infty_3[\text{PtJ}_{4/2}\text{J}_2]$	14)
γ -PtJ ₄	schwarze, verzerrte Oktaeder $\rho_{\text{pyk}} = 6,55$	$a = 6,78 \text{ \AA}$ $c = 31,13 \text{ \AA}$ $V = 1431 \text{ \AA}^3$ $Z = 8$ $\rho_{\text{Rö}} = 6,52$	(I4 ₁ /a)	
PtJ ₄ · 2H ₂ O	schwarze, verzerrte Oktaeder $\rho_{\text{pyk}} = 5,17$	$a = 6,17 \text{ \AA}$ $c = 12,52 \text{ \AA}$ $V = 477 \text{ \AA}^3$ $Z = 2$ $\rho_{\text{Rö}} = 5,15$	isolierte [PtJ ₄ (H ₂ O) ₂]- Oktaeder; H ₂ O in trans-Stel- lung (P4 ₂ /mnm)	
PtJ ₃	sechseckige Plättchen, stark ver- zwillingt $\rho_{\text{pyk}} = 7,41$			

Phase	Eigenschaften	Röntgen- daten	Struktur (Raumgruppe)	Lite- ratur
Pt_3J_8	schwarze, verzerrte Oktaeder $\rho_{pyk} = 6,94$	$a = 11,68 \text{ \AA}$ $c = 10,71 \text{ \AA}$ $V = 1461 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $\rho_{Rö} = 7,26$	$(P4_12_12)$	
$\alpha\text{-PtJ}_2$	schwarze, kompakte Polyeder	$a = 11,09 \text{ \AA}$ $V = 1370 \text{ \AA}^3$		
$\beta\text{-PtJ}_2$	schwarze "Vierlings- quadrate" $\rho_{pyk} = 7,65$	$a = 6,63 \text{ \AA}$ $b = 8,74 \text{ \AA}$ $c = 6,90 \text{ \AA}$ $\beta = 102,61$ $V = 390 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $\rho_{Rö} = 7,72$	dreidimensio- nal verknüpfte ebene $[Pt_2J_6]$ - Baugruppen; isomorph zu $\beta\text{-PdJ}_2$ $(P2_1/c)$	15)
PtJ_x	schwarze, duktiler Plättchen	$a = 1,39 \text{ \AA}$ $b = 2,27 \text{ \AA}$ $c = 4,82 \text{ \AA}$ $V = 15,2 \text{ \AA}^3$		
PtJ_y	schwarze, nadelförmige Plättchen, auffasernd	$a = 6,43 \text{ \AA}$ $b = 12,22 \text{ \AA}$ $c = 13,68 \text{ \AA}$ $V = 1075 \text{ \AA}^3$		

1. Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten wurden in den letzten Jahren die Halogenide des Palladiums und des Platins systematisch untersucht ¹⁻⁵⁾.

Diese Untersuchungen sind von großem struktursystematischen Interesse, da bei diesen einfachen binären Verbindungen Polymorphieerscheinungen zu beobachten sind, die auf einer unterschiedlichen Verknüpfung von einfach gebauten Baugruppen beruhen. Somit wurde es möglich, den Einfluß der Bindungen zwischen den Atomen und deren Platzbedarf auf den ausgebildeten Strukturtyp hin zu studieren.

Auch bei den Platinjodiden treten Polymorphieerscheinungen auf. So erhielt B. HOLLE ⁴⁾, der erstmals ein Platinjodid in Form von Einkristallen erhalten und röntgenographisch untersuchen konnte, neben Platin-tetrajodid eine größere Zahl von Platin-Jod-Phasen mit unbekannter Zusammensetzung.

Eine sichere Charakterisierung dieser Phasen scheiterte aus verschiedenen Gründen. Einmal waren die Proben aufgrund ihrer polykristallinen Beschaffenheit für Strukturuntersuchungen nicht geeignet. Zum anderen bestand wegen der Unlöslichkeit der thermisch instabilen Platinjodide in allen Lösungsmitteln keine Möglichkeit der Trennung der Festkörpergemische.

Hinzu kommt bei Platinverbindungen die Tendenz zur Bildung von unstöchiometrisch zusammengesetzten Phasen. Hier sei nur auf verschiedene Komplexverbindungen, wie zum Beispiel $K_2PtJ_{4,7}$, $K_2Pt(CN)_4Cl_{0,37}$ und $K_{1,74}Pt(CN)_4 \cdot 1,8H_2O$ ⁶⁾, sowie die ternären Oxide des Types $Me_xPt_3O_4$ ³⁾ (mit Me = Alkalion) hingewiesen. In diesen Verbindungen besitzt Platin eine Oxydationsstufe zwischen drei und vier.

Auch bei binären Platinhalogeniden bestand der Verdacht auf Zusammensetzungen mit ungewöhnlichen stöchiometrischen Verhältniszahlen. So wird die Struktur des $PtBr_3$ aus den isolierten Baueinheiten des $PtBr_2$, den Pt_6Br_{12} -Gruppen, und des $PtBr_4$, zu Ketten verknüpfte $PtBr_6$ -Oktaeder, aufgebaut. Es ist durchaus denkbar, daß auch andere "Mischungsverhältnisse" der Baugruppen als 1 : 1, wie bei $PtBr_3$, existieren. So ergibt ein Verhältnis $PtX_4 \cdot 2PtX_2$ die Zusammensetzung Pt_3X_8 .

Diese Überlegungen führten zur Problemstellung der vorliegenden Arbeit. Einmal sollten die Phasen im System Platin-Jod unter reproduzierbaren Bedingungen in reiner Form dargestellt werden. Zur Bestimmung der Arbeitsbedingungen erschien es aussichtsreich, modernere Untersuchungsmethoden, wie Differentialthermoanalytik und Thermogravimetrie, heranzuziehen. Da allein die Kenntnis der Stöchiometrie nicht ausreicht,

eine sichere Charakterisierung der Verbindungen durchzuführen, sollten nach Möglichkeit vollständige Röntgenstrukturuntersuchungen angestellt werden. Da hierzu Einkristalle erforderlich sind, war es ein Hauptziel der Arbeit, durch Umsetzungen unter hydrothermalen Bedingungen deren Züchtung zu versuchen.

2. Das thermische Verhalten der Platinjodide

2.1. Literaturüberblick

Die direkte Jodierung des Platinmetalls und der thermische Abbau der Platinjodide wurden bereits mehrfach untersucht. G. CLEMENTI ⁷⁾ erhielt beim gemeinsamen Erhitzen von feinverteiltem Platin mit Jod im Druckrohr "bei nicht zu hohen Temperaturen" Platintetrajodid. Ausgehend von PtJ_4 soll nach Meinung von L. LASSAIGNE ⁸⁾ das Platindijodid durch vorsichtiges Erhitzen nicht gebildet werden, obwohl PtJ_4 bereits bei Raumtemperatur Jod abgeben kann. Neueren Untersuchungen zufolge ⁹⁾¹⁰⁾ spaltet PtJ_4 bei etwa 200°C im Stickstoffstrom Jod ab, wobei aufgrund der allmählichen Veränderung des Dissoziationsdruckes beim Übergang von einem Oxydationsgrad zum anderen die Bildung "fester Lösungen" vermutet wird.

Daneben kann nach kinetischen Messungen von G. VAN PRAAGH und E. K. RIDEAL ¹¹⁾ an einem Platinglühdraht bei 1400°C, unter Joddrucken von 0,01 - 0,02 mm Hg Platinmonojodid erhalten werden, das bei tieferen Temperaturen (1200 - 1350°C) zu PtJ_2 oxydiert wird.

Eingehendere präparative und analytische Untersuchungen des Systems Platin-Jod wurden von L. WÖHLER und F. MÜLLER ¹³⁾ unternommen. Die Reaktion von Platinschwamm mit Jod führt nach ihren Angaben bei 240°C

bis 300°C zur Bildung von PtJ_4 . Dagegen ist PtJ_2 aus Platin und Jod bei 350°C nicht mit Sicherheit zu erhalten; erst bei höherem Joddruk (im gesättigten Joddampf) bei 350 - 400°C kann PtJ_3 dargestellt werden. Nach der gleichen Arbeit ist PtJ_4 im Jodstrom bei konstantem Jodpartialdruck bis 268°C beständig; es beginnt jedoch bei Temperaturerhöhung ab 272°C in eine "feste Lösung" der Zusammensetzung $3\text{PtJ}_3 + \text{PtJ}_2$ zu zerfallen.

Differentialthermoanalytische Untersuchungen an PtJ_4 wurden erstmals von B. HOLLE ¹⁴⁾ durchgeführt. Nach seinen Angaben wandelt sich die β -Form des durch Fällung aus H_2PtCl_6 mit NaJ hergestellten PtJ_4 bei 180°C in die α -Form um. α - PtJ_4 soll über PtJ_3 zu der kubischen PtJ_2 -Modifikation abgebaut werden. Bei 460°C tritt der Zerfall in die Elemente ein. Im Gegensatz hierzu stehen Mitteilungen von E. D. RUCHKIN und M. N. SOKOLOVA ¹²⁾, nach deren Untersuchungen PtJ_4 in vier endothermen Zerfallsschritten bei 345°C, 405°C, 455°C und 500°C abgebaut werden soll. Die einzelnen Schritte werden jedoch nicht interpretiert.

Ausgehend von diesen Widersprüchen ergab sich die Notwendigkeit, das thermische Verhalten von PtJ_4 mit Hilfe moderner Methoden zu erklären.

2.2. Thermische Untersuchungen an PtJ₄

2.2.1. Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie

Ausgangssubstanzen für diese Untersuchungen waren PtJ₄-Präparate, die nach verschiedenen Methoden dargestellt worden waren.

Die Thermogramme aller untersuchten Proben stimmen weitgehend mit den von B. HOLLE ¹⁴⁾ angegebenen überein. Ein intensitätsschwacher Umwandlungspeak bei 180°C, der von B. HOLLE einem Modifikationswechsel $\beta\text{-PtJ}_4 \longrightarrow \alpha\text{-PtJ}_4$ zugeordnet wird, konnte jedoch nicht beobachtet werden. Die mehrfach wiederholten Messungen ergaben drei endotherme, nicht reversible Abbauschritte mit ΔT -Minima bei 294 - 304°C, 374 - 385°C und 420 - 440°C.

Unabhängig von dieser DTA-Analyse wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Hierbei mußte zur Vermeidung von Korrosionserscheinungen an der Wägevorrichtung im Stickstoffstrom gearbeitet werden. Daher konnte auch bei kleiner Aufheizrate keine völlige Übereinstimmung der gemessenen Temperaturen erreicht werden. Die sofortige Entfernung des freigesetzten Jods im N₂-Strom macht sich in einer Verschiebung der Abbaupeaks zu tieferen Temperaturen hin bemerkbar. In Übereinstimmung mit Literaturangaben ⁹⁾¹⁰⁾ beginnt die Jodfreisetzung unter diesen Be-

dingungen bei Temperaturen ab 150°C spürbar, ab 200°C merklich (siehe Abb. 1).

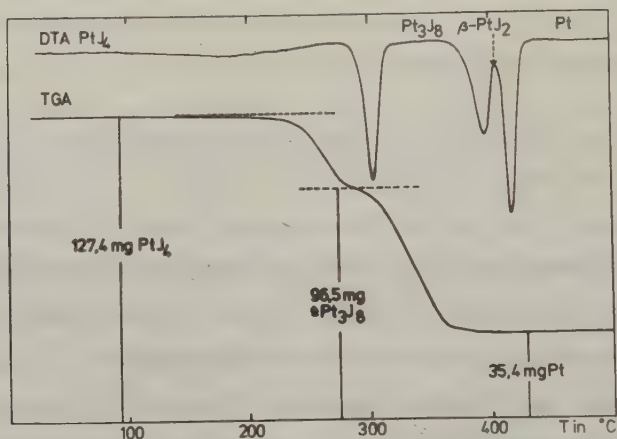


Abb. 1: Differentialthermoanalyse und
Thermogramm von PtJ_4

Statt der nach den Ergebnissen der DTA (Abb. 1) zu erwartenden zwei Gewichtsplateaus zwischen den drei Abbauschritten konnte jedoch nur eines, das des ersten Abbauschrittes erhalten werden. Es besitzt die Form einer horizontalen Wendetangente mit einem Wendepunkt bei 290°C. Eine Verringerung der Aufheizrate auf 3 - 5°C pro Minute brachte keine wesentlich bessere Auflösung der Abbauschritte. Die Bestimmung des Pt-Gehaltes dieses Gewichtsplateaus ergab bei einer Reproduzierbar-

keit von ± 1 % einen Anteil von 36,68 % (die Ausgangssubstanz PtJ_4 enthielt 27,82 % Platin, theoretisch 27,76 %).

Die Temperaturlage des Plateaus bei 283°C stimmt mit den Ergebnissen von L. WÖHLER und F. MÜLLER ¹³⁾ überein, wonach die Zersetzung des Tetrajodids bei 268°C beginnt und ab 272°C merklich wird. Schließlich bildet sich eine gewichtskonstante "feste Lösung" der Zusammensetzung $3\text{PtJ}_3 + \text{PtJ}_2$ mit einem Platingehalt von 36,25 %. Dieser Wert liegt um 0,43 % tiefer als der bei den thermogravimetrischen Untersuchungen gefundene.

Hier wird also nicht das von B. HOLLE ¹⁴⁾ vermutete PtJ_3 erhalten, sondern statt dessen ein Produkt mit etwa 2,5 - 3,0 % höherem Pt-Anteil (Pt-Gehalt von PtJ_3 : 33, 89 %). Dieser Fehler ist leicht dadurch zu erklären, daß bei den angewendeten präparativen Arbeitsmethoden nur sehr schwierig eindeutige Temperatur-Druck-Bedingungen eingehalten werden können. Somit sind Verunreinigungen von PtJ_4 oder PtJ_3 nur sehr schwer zu vermeiden.

2.2.2. Differentialthermoanalyse im präparativen Maßstab

Für thermogravimetrische Untersuchungen werden zur genauen Bestimmung der Endwerte 100 - 150 mg Substanz benötigt. Aus technischen Gründen, vor allem aber wegen der geringen Auflösung der Plateaus ist es jedoch kaum möglich, eine laufende Analyse zu unterbrechen, um Reaktionszwischenprodukte zu isolieren. Diese Schwierigkeit wurde durch eine Differentialthermoanalyse nach der Makromethode umgangen. Aufgrund der hohen Auflösung der Abbauschritte ist es bei dieser Arbeitsweise möglich, die Zwischenprodukte im präparativen Maßstab (30 - 40 mg) zu gewinnen.

PtJ_4 wurde hierbei ähnlich wie bei der DTA im Mikromaßstab abgebaut. Nach dem ersten Abbauschritt bei 304°C wurde weiter bis auf 325°C erhitzt, um die Reaktion zu vervollständigen, anschließend bis unterhalb des Zersetzungsschrittes abgekühlt und zur sicheren Entfernung des freigesetzten Jods dann noch einmal erhitzt. Die Gewichts Differenz bei der Reaktion wurde festgestellt. Gemittelte Werte ergaben einen Jodverlust von 24,28 % (theoretisch für den Abbau $\text{PtJ}_4 \longrightarrow \text{Pt}_3\text{J}_8$: 24,18 %).

Von den unter diesen Bedingungen erhaltenen Pulverproben wurden Guinier-Aufnahmen angefertigt (siehe Abb. 2). Die Linienfolge ist mit dem von HOLLE ¹⁴⁾

als PtJ_2 beschriebenen Produkt identisch. Die Aufnahme zeigt keine Fremdreflexe. Die Dichte der Substanz beträgt $\varrho = 6,95$.

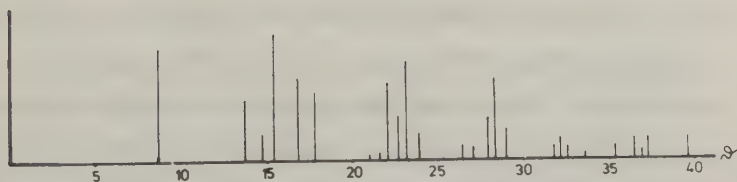


Abb. 2: Strichdiagramm von Pt_3J_8

Das nach dem Abbauschritt bei 325°C erhaltene Pulver wurde anschließend weitererhitzt, bis an der DTA-Kurve das Minimum des zweiten Abbauschrittes gerade überschritten war (380°C). Der Abbau wurde wiederum unterbrochen, um röntgenographische Untersuchungen anzustellen.

Die erhaltene Guinier-Aufnahme zeigt bereits die Linien von metallischem Platin. Daneben traten jedoch Reflexe auf, die keiner der bisher bekannten Platin-Jod-Verbindungen zuzuordnen waren (siehe Abb. 11, Seite 63). Die Linienfolge zeigt eine überraschende Ähnlichkeit zu dem von E. KRUSE ¹⁵⁾ beschriebenen $\beta\text{-PdJ}_2$. Analytische Bestimmungen dieser feinpulver-

gen Substanz ergaben einen Platingehalt zwischen 45,4 % und 48,5 %, das entspricht einer Zusammensetzung $PtJ_{1,66} - 1,75$. Dieses Pt-J-Verhältnis läßt einen Zusammenhang mit den von S. A. SHCHUKAREV et al. 9) als Mischung von Platinjodiden mit einem Pt-Gehalt von 50,9 % beschriebenen Proben vermuten, die beim thermischen Abbau von PtJ_4 im N_2 -Strom nach dynamischen Methoden entstanden. Diese Mischung wurde als "feste Lösung" von Platinjodiden vorgeschlagen, entsprechend den Zusammensetzungen $PtJ_2 : PtJ = 1 : 1$ oder $PtJ_2 : Pt = 3 : 1$. Eine endgültige Klärung kann nur anhand von röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen vorgenommen werden.

2.2.3. Der thermische Abbau im geschlossenen System

2.2.3.1. Versuchsanordnung

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen, nachdem beim Abbau von PtJ_4 unter Atmosphärendruck stets eine homogene Verbindung der Zusammensetzung $PtJ_{2,66}$ entsteht, bestätigt die Angaben von L. WÖHLER und F. MÜLLER ¹³⁾. Nach ihren Ergebnissen entsteht bei höheren Joddrucken PtJ_3 in analytisch reiner Zusammensetzung. Eine eingehende Untersuchung der Phasenbildung sollte die Verhältnisse klären helfen.

Die Versuche wurden bei Temperaturen zwischen 220°C und 450°C in sieben Intervallen durchgeführt. Für je-

de der Temperaturen wurde eine Serie von sechs Ampullen von annähernd konstantem Volumen eingesetzt und mit PtJ_4 -Mengen im Bereich von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ Mol beschickt. Sie wurden so in einen horizontal angeordneten Röhrenofen eingebracht, daß am Ort des PtJ_4 in allen Ampullen dieselbe Temperatur herrschte. Ein Teil der Ampullen wurde nach 24 Stunden, ein anderer nach drei bis vier Tagen geöffnet. Das freigesetzte Jod wurde am Oberflächenverdampfer entfernt, und das entstandene Jodid anschließend analytisch, sowie anhand von Guinier-Aufnahmen untersucht. Die Molzahl des mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht stehenden Jods konnte so einfach aus der Gewichts Differenz zwischen der Einwaage des eingesetzten PtJ_4 und der Auswaage des gebildeten Platinjodids bestimmt werden.

Der Gleichgewichtsdruck des freigesetzten Jods wurde anhand der Van der Waal's Gleichung berechnet, wobei die Koeffizienten ($a = 15,02$ und $b = 0,0695$) aus den kritischen Daten des Jods bestimmt wurden. Zur Veranschaulichung der Versuchsergebnisse und zur erleichterten Deutung sind in der folgenden Abbildung 3 die analytischen Ergebnisse in Form der Molekulargewichte in einem $\log P, 1/T$ -Diagramm (Abszisse: $1/^\circ\text{K} \cdot 10^{-3}$; Ordinate: Atm. in logarithmischer Auftragung) eingetragen. Mit Hilfe von Guinier-Aufnahmen konnten die einzelnen Proben bestimmten Phasen zu-

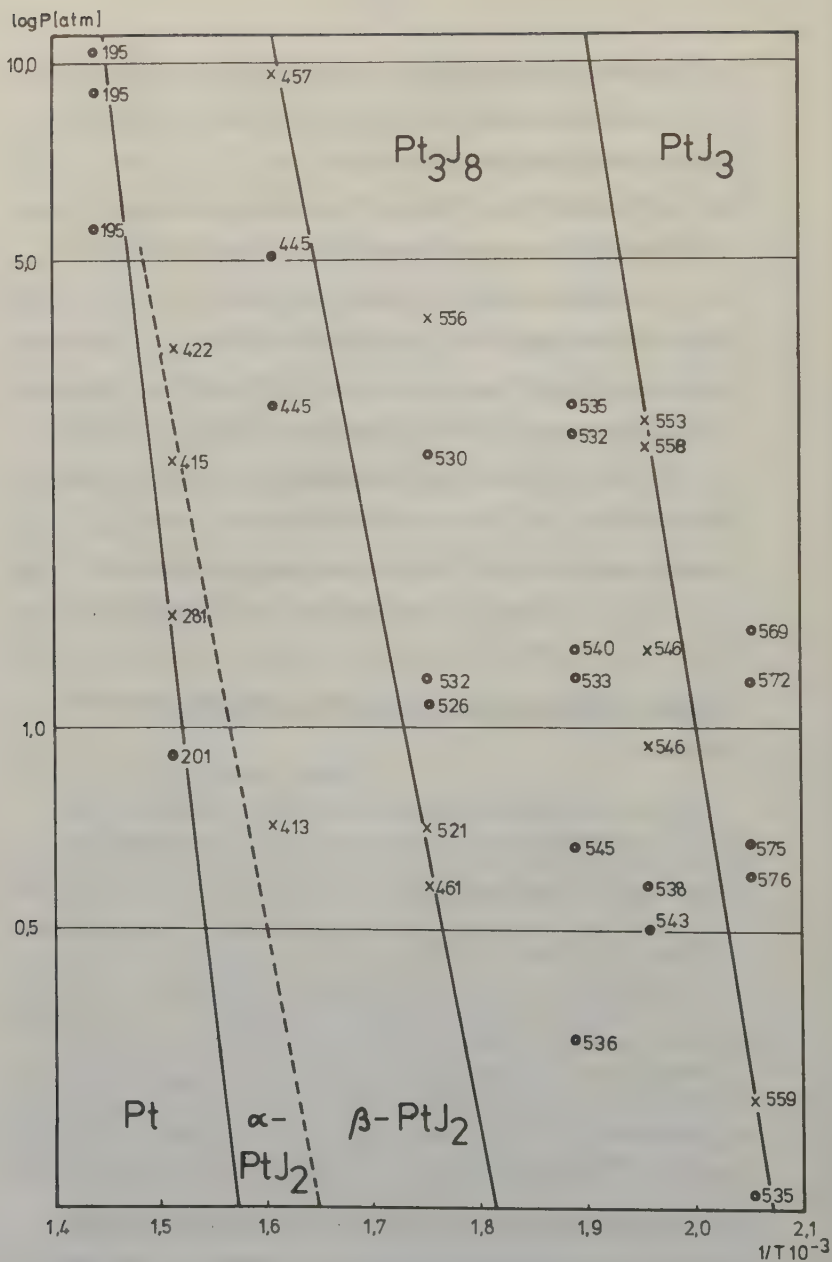


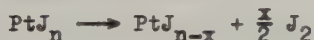
Abb.3: $\log P, 1/T$ -Diagramm; Abbau von PtJ_4 bei konstantem Volumen

geordnet werden. In dem Diagramm existiert für jede Phase ein Bereich, in dem sie allein in reiner Form auftritt. Die an den Grenzen dieser Bereiche erhaltenen Phasengemische sind durch x markiert, reine Phasen sind in Form eines Kreises dargestellt.

2.2.3.2. Diskussion der Ergebnisse

In dem $\log P, 1/T$ -Diagramm müssen Proben, die bei verschiedenen Temperaturen etwa gleiche Jodmengen abspalteten, nach der Van der Waal's Gleichung auf einer Geraden liegen. Diese Forderung, die zu einer Überprüfung der experimentellen Ergebnisse herangezogen werden kann, ist in jedem Falle erfüllt.

Der thermische Abbau der Platinjodide kann durch die allgemeine Gleichung



beschrieben werden, wenn man von den beiden Modifikationen des PtJ_2 absieht. Nach dem Phasengesetz besitzt dieses System zwei Bestandteile; die Summe der vorhandenen Phasen und der Freiheitsgrade beträgt vier. Bei den Versuchen, die dem $\log P, 1/T$ -Diagramm (Abb. 3) zugrunde liegen, mußte aus experimentellen Gründen mit konstantem Volumen gearbeitet werden. Ein Vergleich mit den zur Beschreibung von derartigen Abbaureaktionen üblichen P,M-Isothermen und T,M-Isobaren (M = Molgewicht) ist deshalb nicht direkt möglich.

Diese Kurven können jedoch aus dem Diagramm abgeleitet werden. Für die graphische Darstellung dieser Kurven (Abb. 4,5) können die Ergebnisse, der bei sieben verschiedenen Temperaturen durchgeführten Versuche, benutzt werden.

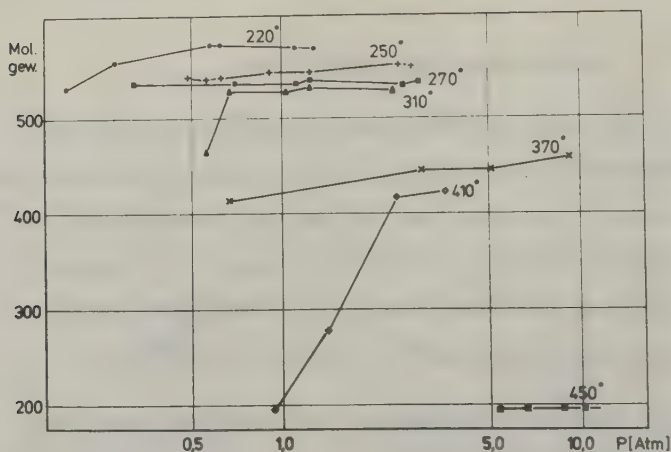


Abb. 4: Thermischer Abbau von PtJ_4 ; $\log P, M$ -Isotherme

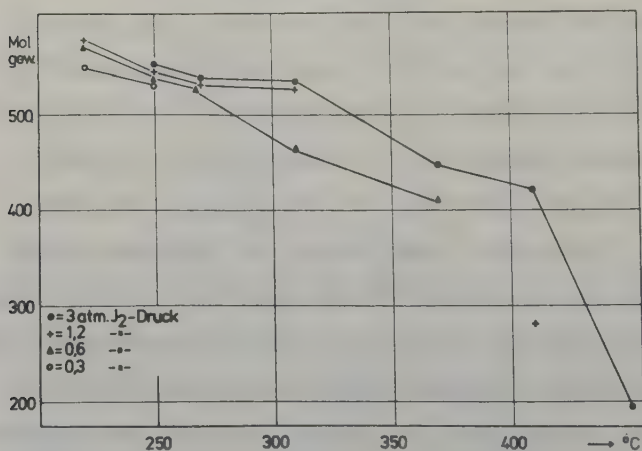


Abb. 5: Thermischer Abbau von PtJ_4 ; T, M -Isobare

Bei 220°C wurden bei fast allen PtJ_4 -Einwaagen Produkte erhalten, deren Guinier-Aufnahmen die Liniensequenz von PtJ_3 zeigten. Lediglich bei der geringsten Einwaage von $1,2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l PtJ_4 trat ein Gemisch von PtJ_3 und Pt_3J_8 auf.

Auch bei höheren Einwaagen wurde kein PtJ_4 gefunden. Das bedeutet, daß bei diesen Temperaturen PtJ_4 auch bei höheren Joddrukken nicht mehr stabil ist, da in den Experimenten der für die Aufrechterhaltung der Phase PtJ_4 notwendige Joddruk nicht erreicht werden konnte. Dieses Ergebnis scheint der Differentialthermoanalyse (DTA) zu widersprechen, bei der der Zerfall des PtJ_4 erst ab 280°C eintrat. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) zeigte jedoch, daß bereits ab 150°C ein deutlicher Gewichtsverlust zu beobachten war. Der Grund für die Abweichungen der Ergebnisse dürfte in dem kinetischen Verlauf der Abbaureaktion liegen. Bei der DTA können aus experimentellen Gründen Aufheizraten von 1°C pro Minute nicht unterschritten werden. Die besten Ergebnisse werden bei Aufheizraten zwischen 10°C und 15°C pro Minute erreicht.

Bei derartig schnellen Aufheizraten können keine Gleichgewichtseinstellungen erwartet werden. Dies führt zu Überhitzungserscheinungen, da der Kristallverband erst bei höheren Temperaturen, als es der

Gleichgewichtseinstellung des Pt_3J_8 entspricht, zusammenbricht. Bei DTA-Untersuchungen wird ein differentieller Effekt gemessen, der Zerfall einzelner Kristallite macht sich daher bei tiefen Temperaturen noch nicht bemerkbar. Der Abbauppeak tritt erst dann auf, wenn alle Kristalle spontan zerfallen. Die TGA integriert jedoch über die einzelnen Gewichtsverluste, so daß der Beginn des Zerfalls in einem langsamen Absinken der Gewichtskurve erkennbar wird.

Für präparative Arbeiten sind demnach die Temperaturangaben, die an der DTA abgeleitet wurden, nur mit Einschränkungen auswertbar.

Bei Temperaturen über 220°C ist PtJ_3 nur unter höheren Joddrukken existent. Bei tieferen Drucken entsteht Pt_3J_8 . Oberhalb 270°C ist PtJ_3 unter den Versuchsbedingungen ($P > 10 \text{ Atm.}$) nicht mehr beständig. In diesem Intervall, zwischen 250°C und 300°C , liegt der günstigste Temperaturbereich zur präparativen Darstellung von Pt_3J_8 . Oberhalb 310°C wird bei geringen Einwaagen bereits ein weitergehender Abbau beobachtet, der zu PtJ_2 führt.

Bei 370°C wird, auch bei größeren Einwaagen von PtJ_4 , nur PtJ_2 gebildet. Die Guinier-Aufnahmen stimmen mit den Abbauprodukten überein, die bei der DTA im präparativen Maßstab bei $370 - 400^\circ\text{C}$ erhalten wurden. Während jedoch bei diesen Untersuchungen die

Pulveraufnahme die Linien metallischen Platins zeigt, erhält man beim Abbau im Druckrohr reines PtJ_2 . Auch in diesem Falle wird beim Arbeiten unter dynamischen Bedingungen (DTA) bereits der nächste Abbauschritt des PtJ_2 -Zerfalls eingeleitet, bevor der spontane Zerfall des Pt_3J_8 abgeschlossen ist. Damit wird erklärt, daß in TGA-Diagrammen die beiden Haltepunkte nur schwach angedeutet sind.

Die Darstellung von reinem PtJ_2 ist daher nur unter stationären Bedingungen (mehrere Tage Versuchsdauer) möglich. Die analytische Zusammensetzung der Proben, die auf diesem Wege erhalten wurden, entspricht der des PtJ_2 (43,4 %; berechnet für PtJ_2 : 43,5 %).

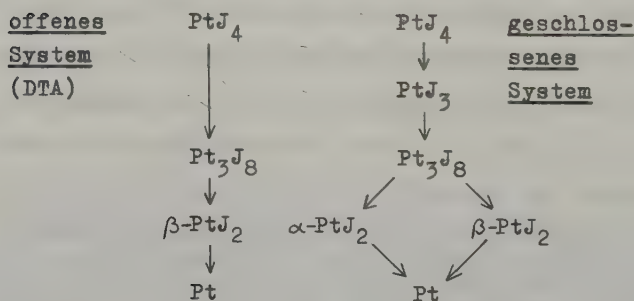
Von PtJ_2 existieren mindestens zwei Modifikationen. In der Abbauserie bei 420°C werden auf den Guinier-Aufnahmen die Interferenzen der kubischen α - PtJ_2 -Modifikation beobachtet, die erstmals von B. HOLLE¹⁴⁾ durch direkte Jodierung von Platinmetall bei 420°C und 3 Atm. J_2 -Druck hergestellt werden konnte. Die Proben enthalten stets noch Platinmetall als Verunreinigung. Für den Aufbau dieser Phase werden sowohl höhere Temperaturen, als auch längere Versuchszeiten benötigt. Die direkte Jodierung ist erst nach mehreren Wochen Versuchsdauer beendet. Es ist deshalb völlig ausgeschlossen, daß diese Phase unter den Bedin-

gungen der Differentialthermoanalyse beobachtet wird.

Prinzipiell könnten aus dem in der Abb. 3 gezeigten Diagramm Näherungswerte für die Änderung der freien Energie ΔF für die einzelnen Abbauschritte abgeschätzt werden. Für zuverlässige Aussagen müßten erheblich mehr Meßpunkte auf den Grenzgebieten zwischen den Phasen gewonnen werden. Dieser Aufwand erschien nicht lohnend.

Der thermische Abbau der Platinjodide wurde durch diese Versuche grundlegend geklärt und für präparative Arbeiten Wege zur sicheren Darstellung von reinen Verbindungen gefunden.

Folgendes Schema zeigt eine Gegenüberstellung des Abbaus im geschlossenen System zum Abbau im offenen System:



2.2.3.3. Thermochemische Untersuchungen an den beim Abbau von PtJ_4 erhaltenen Phasen

Zum weiteren Verständnis der Abbaureaktionen wurden auch an PtJ_3 , Pt_3J_8 und PtJ_2 Differentialthermoanalysen und thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Die Gewichtskurven der TGA zeigen das bereits bei PtJ_4 beschriebene Bild. Es konnten keine deutlichen Gewichtsplateaus für die Zwischenstufen beobachtet werden, da bei den experimentell zugänglichen Aufheizraten keine Gleichgewichtseinstellung eintritt. Die Ergebnisse der DTA sind in der Abbildung 6 zusammengefaßt.

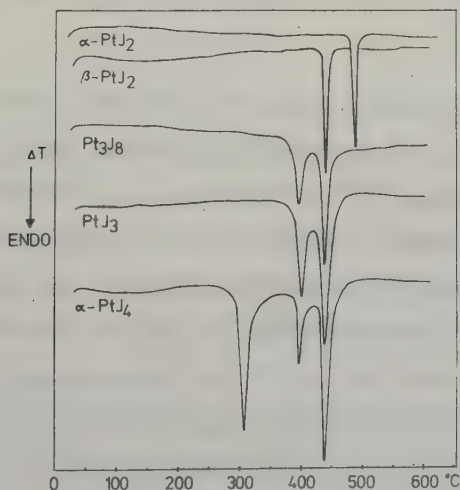


Abb. 6: DTA von PtJ_4 , PtJ_3 , Pt_3J_8 , $\alpha\text{-PtJ}_2$ und $\beta\text{-PtJ}_2$

Die Aufheizkurven von PtJ_3 und Pt_3J_8 unterscheiden sich eindeutig in der relativen Intensität des ersten Abbauschrittes, der thermische Effekt des zweiten Zerfallschrittes ist gleich. Das ist verständlich, da die Fläche unter dem Peak der Bildungsenthalpie des Übergangs von PtJ_3 , beziehungsweise Pt_3J_8 , zu PtJ_2 proportional ist. Es wird demnach beim PtJ_3 -Abbau mehr Energie verbraucht als bei dem des Pt_3J_8 . Im Falle des PtJ_3 -Abbaus wird ein halbes Mol J_2 , im Falle des Pt_3J_8 werden dagegen 0,66 Mol J_2 pro Mol gebildeten PtJ_2 freigesetzt. Außerdem macht sich der Unterschied der Bildungsenthalpien von PtJ_3 und Pt_3J_8 bemerkbar. Es fällt auf, daß die kubische α - PtJ_2 -Modifikation offensichtlich thermisch stabiler ist als β - PtJ_2 .

Während beim Arbeiten im Druckrohr analysenreine Proben von PtJ_3 , Pt_3J_8 und β - PtJ_2 zumindest in Pulverform erhalten wurden, war das α - PtJ_2 stets mit Platin verunreinigt. Die thermische Beständigkeit ließ jedoch eine Gewinnung von Einkristallen durch eine chemische Transportreaktion möglich erscheinen.

2.3. Versuche zur Darstellung kristalliner Platinjodide mit Hilfe einer chemischen Transportreaktion

Die Darstellung von PtBr_3 und PtBr_4 ist unter den Bedingungen des chemischen Transports im extremen Temperaturgefälle von $900 \rightarrow 450^\circ\text{C}$ möglich ³⁾. Ein analoger Transport von Platinjodiden konnte bei den Untersuchungen von B. HOLLE ¹⁴⁾ nicht erreicht werden. Nach seinen Untersuchungen sollte durch die Kondensation von flüssigem Jod, in der Tieftemperaturzone der Ampulle, die Ausbildung von Kristallen verhindert werden. Neben diesen experimentell bedingten Ursachen machen sich die bereits geringen Unterschiede der Bildungsenthalpien zwischen den einzelnen Jodiden ungünstig bemerkbar.

Eine Überprüfung unter veränderten Versuchsbedingungen zeigte, daß ein Jodtransport mit Platin stattfand. Da damit erwiesen ist, daß ein gasförmiges Platinjodid existiert, wurden weitere Anstrengungen unternommen, um auch Einkristalle von Platinjodiden zu erhalten. Dies gelang, nachdem eine räumliche Trennung der Kondensationszone des flüssigen Jodes vom Kristallisationsbereich erzwungen wurde. Hierzu wurde eine Quarzampulle (15 mm Durchmesser, 120 mm Länge) in das natürliche Gefälle eines Röhrenofens gebracht. Die kältere Zone der Ampulle lag hierbei bereits außer-

halb des Ofens. Auf diese Weise konnte ein Temperaturgefälle von etwa 700°C erreicht werden, wenn die Temperatur des sich in der heißeren Zone befindlichen Platins auf 950°C gehalten wurde.

Nach einer Versuchsdauer von zwei Wochen hatte sich an der Ampullenwandung ein Saum kristalliner Substanz gebildet. Die Temperatur innerhalb dieser Wachstumszone lag bei etwa $350 - 650^{\circ}\text{C}$. Nachdem die Ampulle geöffnet und das überschüssige Jod entfernt worden war, konnte festgestellt werden, daß über die gesamte Länge der Ampulle feste Phasen verteilt waren. Zu deren Identifikation wurden die in verschiedenen Temperaturbereichen gebildeten Festkörper mit Hilfe von Guinier-Aufnahmen untersucht.

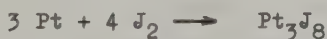
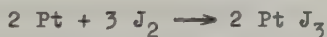
Auf diese Weise konnte die räumliche Verteilung der entstandenen Verbindungen und damit deren Bildungstemperatur festgestellt werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 (Seite 32) zusammengefaßt.

Im Kondensationsbereich des Jods ($200 - 250^{\circ}\text{C}$) traten vor allem feinpulverige Gemische von PtJ_2 , Pt_3J_8 und PtJ_3 auf. Als Ursache für das Entstehen von Pulvern, anstatt der zu erwartenden Kristalle, ist die große Keimbildungshäufigkeit, aufgrund des sehr hohen Temperaturgradienten ¹⁶⁾ und der dadurch bedingten hohen Turbulenz der Thermokonvektion, anzuführen.

Tabelle 1: Die räumliche Verteilung der transportierten Festkörper

Bereich d.Amp.	Temp. °C	Linien der Guinieraufnahme				Pulver	Kristalle
		Pt	cub.PtJ ₂	Pt ₃ J ₈	PtJ ₃		
Spitze	200 - 250	-	++	+	++	+	-
Wand	350 - 450	-	++	+	+	-	++
Wand	550 - 650	++	-	-	-	-	++
Rückst.	650 - 800	++	++	+	++	++	(+)
Rückst.	900	++	-	-	-	+	-

Das Auftreten von Gemischen ist ein Hinweis auf die geringen Unterschiede der Bildungsenthalpien bei den Reaktionen, die unter den Versuchsbedingungen exotherm ablaufen.



In der Kristallwachstumszone hatten sich mehrere, auch optisch unterscheidbare Kristallarten gebildet:

1. kompakte, polyedrische Kristalle; eine Auslese für eine Guinier-Aufnahme zeigte die Linien

des kubischen PtJ_2 ;

2. längliche Plättchen, die bei Berührung mit einer Nadelspitze leicht entlang der bevorzugten Wachstumsrichtung auffasern;
3. dreieckige, sechseckige und plättchenförmige Kristalle, die bei Berührung nicht zersprangen, sondern duktile Biegsamkeit zeigten.

Eine Analyse des Substanzgemisches gestaltete sich schwierig, da nur geringe Stoffmengen vorlagen und diese unter dem Mikroskop getrennt werden mußten. Eine grobe Auslese zur Dichtebestimmung von kubischem PtJ_2 ergab einen zu hohen Wert ($\rho = 9,52 \text{ g cm}^{-3}$). Eine anschließende Analyse zeigte, daß ein nicht geringer Prozentsatz von Pt durch die optische Auswahl nicht abgetrennt worden war. Auf das Aussortieren der zwei übrigen Kristallsorten (ad 2., 3.) unter dem Mikroskop mußte verzichtet werden, da die erhaltene Substanzmenge nicht einmal verwertbare Guinier-Aufnahmen erbrachte. Zur Substanzcharakterisierung konnten von diesen Phasen lediglich Einkristallaufnahmen angefertigt werden (röntgenogr. Teil, Seite 60).

Anhand von Einkristallaufnahmen konnte die Bildung von Einkristallen des metallischen Platins in der heißeren Zone der Ampulle bei $550 - 650^\circ\text{C}$ nachgewiesen werden. Der Platintransport durch die Halogene Chlor und Brom ist seit längerem bekannt ¹⁷⁾¹⁸⁾.

Der Transport von mehreren Platin-Halogen-Phasen gleichzeitig scheint für einige Platinmetallhalogenide typisch zu sein. Bekannt sind die Fälle $\alpha\text{-PtJ}_2/\beta\text{-PtJ}_2$ ¹⁹⁾, $\text{PtCl}_3/\text{PtCl}_4$ ²⁰⁾ und $\text{PtBr}_3/\text{PtBr}_4$ ²¹⁾. Im Falle der Platinjodide müßten bei veränderten Versuchsbedingungen weitere Phasen darstellbar sein.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, darauf hinzuweisen, daß unter den Bedingungen der oben beschriebenen Transportreaktion das Entstehen von $\beta\text{-PtJ}_2$, dem zweiten Abbauprodukt von PtJ_4 bei der Zersetzung im offenen System (DTA), nicht zu beobachten war. Umgekehrt tritt dort die kubische $\alpha\text{-PtJ}_2$ -Modifikation nicht auf.

3. Die Darstellung kristalliner Platinjodide mit Hilfe von Hydrothermalsynthesen

3.1. Literaturüberblick

Unter den präparativen Verfahren zur Kristallzüchtung gewinnen Hydrothermalverfahren neben Transportreaktionen über die Gasphase zunehmend an Bedeutung ²²⁾⁻²⁴⁾.

Während der chemische Transport über die Gasphase von der Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen zwei festen und einer gasförmigen Phase abhängig ist, braucht bei Verfahren zur Kristallisation aus Lösung lediglich eine gelöste Komponente vorliegen. Da jedoch, abgesehen von PtJ_4 , die anderen Platinjodide nur äußerst geringe Löslichkeit in komplexierenden Lösungsmitteln, wie zum Beispiel wäßrige KJ - oder HJ -Lösungen, zeigen, ist es nicht möglich, diese Substanzen durch einfaches Umkristallisieren darzustellen. Man muß daher dazu übergehen, bereits in Lösung vorhandene Jodoplatinat(IV)-Ionen durch thermische Zersetzung zu niederen Platinjodiden abzubauen. Nur so ist damit zu rechnen, daß anstatt feinpulveriger Substanzen, wie sie sich bei Zersetzungsreaktionen unter der Gasphase bilden, Einkristalle für die Strukturanalyse erhalten werden können.

So gelang es B. HOLLE ¹⁴⁾ unter den Bedingungen der

Niederdruckhydrothermalsynthese durch Jodierung metallischen Platins in wäßriger J_2/KJ -Lösung bei $140^\circ C$ Einkristalle von PtJ_4 darzustellen. Daneben erhielt er bei der Umsetzung von Pt mit K_2PtJ_6 -Lösung Produkte der Zusammensetzung PtJ_2 , die jedoch mit Platin verunreinigt waren. Bei höheren Konzentrationen als 10^{-3} molarer KJ -Lösung wird nach seinen Ergebnissen das $[PtJ_6]^{2-}$ -Ion stabilisiert, so daß es nur zu unvollständigen Umsetzungen und Gemischbildung kommt.

Im Zusammenhang mit den Reaktionen von $[PtJ_6]^{2-}$ -Ionen im wäßrigen System spielen Hydrolysen und damit der Ligandenaustausch von Jodidionen gegen Hydroxyl- oder Aquoliganden eine Rolle.

Bei kinetischen Untersuchungen der Hydrolysereaktion von K_2PtJ_6 stellten N. M. NIKOLAEVA und E. D. PASTUKHOVA ²⁵⁾ fest, daß im Vergleich mit anderen Alkaliplatinaten die Stabilität der gemischten Hydroxo- und Aquokomplexe in der Reihenfolge $Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow J^-$ zunimmt. In gleicher Weise nehmen die Geschwindigkeiten zur Einstellung des Hydrolysegleichgewichts zu.

B. CORAIN und A. J. POE ²⁶⁾ berichten, daß der Ligandenaustausch J^-/H_2O über drei Austauschschritte verläuft. Dabei wurde beobachtet, daß es zur Bildung schwarzer Präzipitate kam, wenn bei Ionenstärken von 0,1 n oder darüber gearbeitet wurde. Der angefallene Festkörper besaß eine analytische Zusammensetzung,

die einem $\text{PtJ}_{3,4}$ entsprach. Für die Zwischenstufen beim Ligandenaustausch wird unter anderem das intermediäre Entstehen von oktaedrischen Komplexen der Zusammensetzung



diskutiert, wobei für den Tetrajodo-diaquo-Komplex eine Anordnung der H_2O -Liganden in cis-Stellung angegeben wird. Die Jodoplatinat(IV)-Ionen sind nun prinzipiell auf drei verschiedenen Wegen in Lösung zu erhalten:

1. In Form von Hexajodoplatinwasserstoffsäure, die direkt aus Platin, Jod und Jodwasserstoffsäure bei tieferen Temperaturen ($120 - 140^\circ\text{C}$) gebildet wird;
2. durch Lösen von PtJ_4 in Jodwasserstoffsäure oder KJ-Lösung;
3. durch Lösung eines Alkalihexajodoplatinates in Wasser, wobei Hydrolysereaktionen eine entscheidende Rolle spielen.

Diese drei verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten werden im Folgenden systematisch behandelt.

3.2. Die Umsetzung von Platin mit Jodwasserstoff und Jod im wäßrigen Medium

Die Jodierung von feinverteiltem Platin in Gemischen von Jod und Jodwasserstoffsäure wurde bei

200°C untersucht. Dabei erhitzte man die Ampulle in einem dickwandigen Stahlautoklaven so langsam, daß sich zunächst die gesamte Pt-Menge in PtJ_4 und H_2PtJ_6 umwandeln konnte, um auf diese Weise Verunreinigungen durch metallisches Platin auszuschließen. Die Versuche wurden in Quarzampullen durchgeführt, die beim Öffnen unter starker Splitterbildung zersprangen, so daß es zur Verfälschung der Analysenwerte kam. Zur Identifizierung der Produkte mußte daher vor allem auf Guinier-Aufnahmen zurückgegriffen werden.

Die Versuche wurden in drei Serien bei jeweils konstanter Platineinwaage, aber veränderten Jod- und HJ-Säurekonzentrationen durchgeführt (Abb. 7).

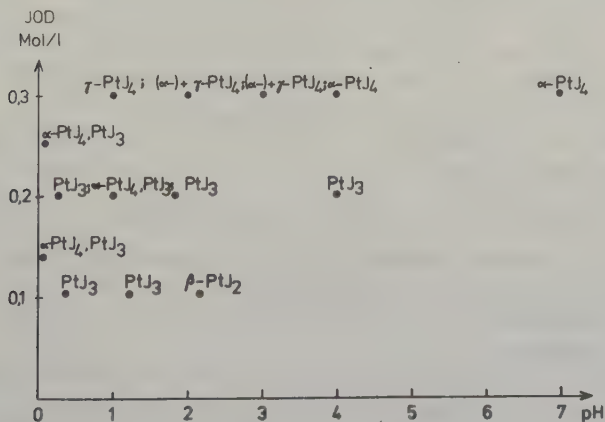
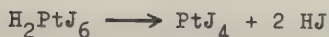


Abb. 7: Niederdruckhydrothermalsynthesen von Platin
mit HJ-Säure und Jod

Bei hoher Jodkonzentration ist kein Einfluß der HJ-Konzentration festzustellen, sogar ohne Säurezugabe wird das gleiche Ergebnis wie bei hoher Säurekonzentration erhalten. Es entsteht eine Modifikation des PtJ_4 , die im Unterschied zu dem von B. HOLLE ¹⁴⁾ untersuchten α - und β - PtJ_4 , als γ - PtJ_4 bezeichnet wird.

Bei verringerter Jodmenge bilden sich über den gesamten untersuchten HJ-Konzentrationsbereich Gemische von α - PtJ_4 und PtJ_3 . In einem Versuch konnte neben pulverförmigem PtJ_4 ein Kristallregulus von PtJ_3 erhalten werden. Die Kristalle erwiesen sich jedoch wegen ihrer geringen Größe und der starken Zwillingsbildung für röntgenographische Untersuchungen als wenig geeignet. Erst bei niedrigen Jodkonzentrationen machte sich, wenn auch nur in einem beobachteten Falle, der Einfluß der Säurekonzentration bemerkbar. Bei höherem pH-Wert (1,6 - 2) fiel ein von metallischem Platin bereits verunreinigtes Pulver von β - PtJ_2 an, bei niederem pH-Wert (0 - 1) dagegen PtJ_3 . Bei keinem Versuch konnte das Auftreten von Pt_3J_8 beobachtet werden.

Unter hydrothermalen Bedingungen läßt sich aus konzentrierten Lösungen von H_2PtJ_6 im Temperaturbereich von 160°C bis 180°C keine nennenswerte Zersetzung nach der Reaktionsgleichung



feststellen. Das Hexajodoplatinat-Ion wird in diesem Fall durch überschüssiges freies Jod, das experimentell bedingt in H_2PtJ_6 stets noch enthalten ist, stabilisiert.

3.3. Der Abbau von PtJ_4 in Jodwasserstoffsäure

Zur Standardisierung der Versuchsbedingungen wurde der Abbau eingehender bei 200 °C untersucht. Die Glasampullen, mit wechselnden Mengen PtJ_4 und verschiedenen Säurekonzentrationen gefüllt, befanden sich in einem Laborautoklaven unter 50 Atm. bis 70 Atm. N_2 -Druck.

Bei gleichen Einwaagen PtJ_4 und HJ-Konzentrationen zwischen 0,05 n und 0,2 n bildeten sich Gemische von $\alpha\text{-PtJ}_4$ und PtJ_3 . Mit zunehmender Säurestärke nimmt jedoch der Anteil an PtJ_3 in den Gemischen zu. Das entstandene PtJ_4 lag in Form gut ausgebildeter Einkristalle vor, PtJ_3 dagegen als feines Pulver. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute war es nur mit Hilfe von Guinier-Aufnahmen möglich, die Zusammensetzung abzuschätzen, so daß auf quantitative Angaben verzichtet werden muß.

Wird bei gleicher Säurekonzentration (0,2 n) der Anteil an PtJ_4 pro Milliliter eingesetzter Flüssig-

keit auf etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Mol erniedrigt, so konnten in Abhängigkeit von der PtJ_4 -Einwaage verschiedene Platin-Jod-Phasen erhalten werden:

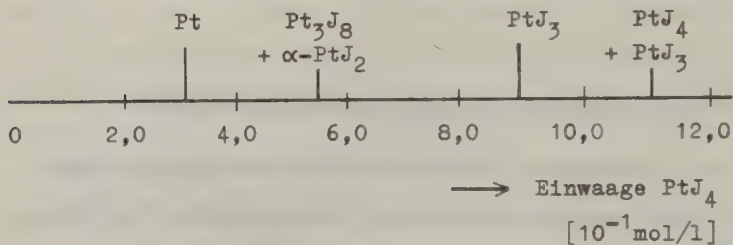


Abb. 8: Abbau von PtJ_4 bei 200°C
in 0,2 n HJ-Säure

Bei diesen Abbauversuchen konnte das Auftreten von PtJ_2 in der β -Modifikation nicht beobachtet werden. Allerdings reichen die erhaltenen Daten noch nicht aus, um das Fehlen dieser Phase beim PtJ_4 -Abbau mit HJ-Lösungen verallgemeinern zu können.

Der Abbau von PtJ_4 ohne Lösungsgenossen, also in reinem H_2O , führte bei Temperaturen zwischen 165°C und 170°C lediglich zu pulverförmigen Produkten von Pt_3J_8 . Dasselbe Produkt entstand, ebenfalls in Form eines feinen Pulvers, beim Abbau von PtJ_3 bei 150°C in H_2O .

3.4. Der Abbau von K_2PtJ_6 unter hydrothermalen Bedingungen

3.4.1. Die Zersetzung von K_2PtJ_6 in H_2O bei $100^\circ C$

Bei den Reaktionen von K_2PtJ_6 im wäßrigen System können thermische Zersetzungen von Hydrolyseprozessen begleitet sein, so daß genauer untersucht werden muß, ob die Ausbildung der jeweiligen Platin-Jod-Phase mehr durch Hydrolyse oder eher durch thermische Zersetzung erfolgt.

B. CORAIN und A. J. POE ²⁶⁾ erhielten bei den Untersuchungen der Hydrolysereaktionen bei Raumtemperatur schwarze Präzipitate der Zusammensetzung $PtJ_{3,4}$. Nach IR-spektroskopischen Befunden enthalten diese Produkte kein komplex gebundenes Wasser ²⁶⁾. Diese Angaben wurden einer weiteren Überprüfung unterzogen.

Beim Erhitzen von K_2PtJ_6 in H_2O in der Siedehitze scheiden sich innerhalb weniger Minuten schwarze Flocken ab, während die überstehende dunkelrote Lösung farblos wird. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers entspricht einem $PtJ_{3,0}$. Die Differentialthermoanalyse zeigt, daß der für PtJ_4 typische Abbauschritt bei $290^\circ C$ bis $300^\circ C$ fehlt.

Die Guinier-Aufnahme zeigt dieselbe Linienfolge wie die bereits von B. HOLLE ⁴⁾ beschriebene β - PtJ_4 -Modifikation, die bei der Fällungsreaktion von H_2PtCl_6

mit KJ in der Kälte entsteht. Bei derselben Reaktion erhalten G. R. ARGUE und J. J. BANEWICZ ²⁷⁾ ein Präzipitat mit einem Platingehalt von 33,8 %, dies entspräche einem Platintrijodid. Die angegebenen d-Werte stimmen nicht mit den hier gefundenen Guinier-Linien überein.

Ein Vergleich der $\sin^2\theta$ -Werte dieser Phase mit den $\sin^2\theta$ -Werten einiger Alkalihexajodoplatinate, wie zum Beispiel Rubidium- und Cäsiumhexajodoplatinat ²⁸⁾, zeigte Koinzidenzen bei den stärksten Linien (siehe röntgenogr. Teil), so daß Strukturparallelitäten angenommen werden können.

Erfolgt die Zersetzung von K_2PtJ_6 in H_2O neben freiem Jod, so entstehen die Phasen α - PtJ_4 und γ - PtJ_4 meist im Gemisch mit der oben beschriebenen linienarmen Zersetzungsphase.

Eine Erklärung für diesen Zusammenhang dürfte im wesentlichen in der Eigenschaft des K_2PtJ_6 begründet sein, bereits im festen Zustand unter Jodabgabe in K_2PtJ_4 überzugehen. ²⁸⁾ Im Festkörper liegen daher Gemische dieser Jodoplatinate vor, die dann unter Abgabe von KJ im Verlauf von Hydrolyseprozessen nicht in reines PtJ_4 , wie bei der Fällungsreaktion aus H_2PtCl_6 mit KJ, sondern bei gleichbleibender Struktur in Präzipitate der Zusammensetzung $PtJ_{3,0 - 3,4}$ übergehen.

3.4.2. Der Abbau von K_2PtJ_6 im Temperaturbereich von 120°C bis 250°C

Diese Abbauprobungen wurden in Form von Niederdruck-hydrothermalsynthesen durchgeführt. Bei Temperaturen über 180°C erforderte der Binnendruck der Ampullen das Arbeiten in Stahlautoklaven. Bei gleichbleibendem Füllungsgrad der Ampullen (30 - 40 %) wurden verschiedene Mengen K_2PtJ_6 eingesetzt. Eine Übersicht gibt Tabelle 2.

Tabelle 2: Der Abbau von K_2PtJ_6 im wässrigen Medium

K_2PtJ_6 Mol/l	Temperatur in °C				
	120-130	150-160	170-180	190-200	240-250
0,4-0,5	γ - PtJ_4 *	PtJ_3			β - PtJ_2 * + Pt_3J_8 *
0,2-0,3		$PtJ_4(H_2O)_2$ * + PtJ_3	PtJ_3	PtJ_3	β - PtJ_2
0,05-1,5· ·10 ⁻¹	Pt_3J_8 + β - PtJ_4	Pt_3J_8 +Pt	Pt_3J_8	PtJ_3	β - PtJ_2 +Pt

Bei den mit * bezeichneten Versuchen wurden Einkristalle erhalten. Versuche, die mit K_2PtJ_4 statt mit K_2PtJ_6 durchgeführt wurden, ergaben annähernd die gleichen Ergebnisse. Bei den Umsetzungen mit kleinen K_2PtJ_6 -Konzentrationen verfärbte sich die Lösung beim langsamen Erhitzen der Ampulle über 100°C hinaus von dunkelrot nach schwarz, verbunden mit dem Abscheiden einer feinpulverigen Substanz. Nach Aussage des

Guinier-Diagramms handelt es sich hierbei um β -PtJ₄. Damit erklärt sich die Bildung von Pt₃J₈ vor dem Entstehen von PtJ₃.

Das Hydrolyseprodukt von K₂PtJ₆ ist das kubische β -PtJ₄. Bei geringen Einwaagen von K₂PtJ₆ sind in der Lösung nur wenige K⁺-Ionen vorhanden, die in das Hydrolysegleichgewicht eingreifen. Das feste β -PtJ₄ wird in der flüssigen Phase annähernd in der gleichen Weise thermisch abgebaut wie bei der heterogenen Reaktion in der Gasphase unter geringen Joddrukken. In beiden Fällen entsteht als erstes Abbauprodukt Pt₃J₈, das anschließend zu β -PtJ₂ abgebaut wird.

Bei höheren Konzentrationen an K₂PtJ₆ verläuft die Hydrolyse nicht mehr vollständig, ein Teil des eingesetzten Ausgangsprodukts konnte in kristalliner Form zurückgewonnen werden. Es wurde von den übrigen Reaktionsprodukten durch Lösen in Aceton abgetrennt. Damit konnten Verunreinigungen durch nachträgliche Hydrolyse vermieden werden. Bei Abbautemperaturen zwischen 150 - 200°C hatte sich in allen Fällen PtJ₃ gebildet, allerdings nicht in Form der gewünschten Einkristalle. Bei tieferen Temperaturen entstanden Einkristalle des tetragonalen γ -PtJ₄ (Strichdiagramm der Guinier-Aufnahme, Abb. 9a, Seite 47), bei höheren Temperaturen (240 - 250°C) bildete sich ein Gemisch von Einkristallen aus Pt₃J₈ und β -PtJ₂.

Der unterschiedliche Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der eingesetzten K_2PtJ_6 -Menge ist auf die Beeinflussung des Hydrolysegleichgewichts zurückzuführen. Dieses Ergebnis wird vor allem durch die unterschiedlichen PtJ_4 -Modifikationen und deren Abbau zu PtJ_3 bzw. Pt_3J_8 veranschaulicht.

Trotzdem kann der Reaktionsverlauf noch nicht als vollständig geklärt betrachtet werden. So wurden bei einer K_2PtJ_6 -Konzentration von 2,0 Mol/l im Temperaturbereich von 150 - 170°C im Temperaturgefälle eines schräg stehenden Stahlautoklaven Einkristalle einer Verbindung erhalten, die sich nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse und der IR-Spektren als $PtJ_4 \cdot 2H_2O$ erwies. Es gelang bisher nicht, reproduzierbare Bedingungen zur Gewinnung sauberer Präparate zu finden. Das Strichdiagramm der Pulveraufnahme von $PtJ_4 \cdot 2H_2O$ ist in der Abbildung 9b wiedergegeben.

Auch das bereits bei tieferen Temperaturen gelegentlich röntgenographisch festgestellte Auftreten von Platinmetall in den Präparaten neben Pt_3J_8 kann bisher nicht erklärt werden.

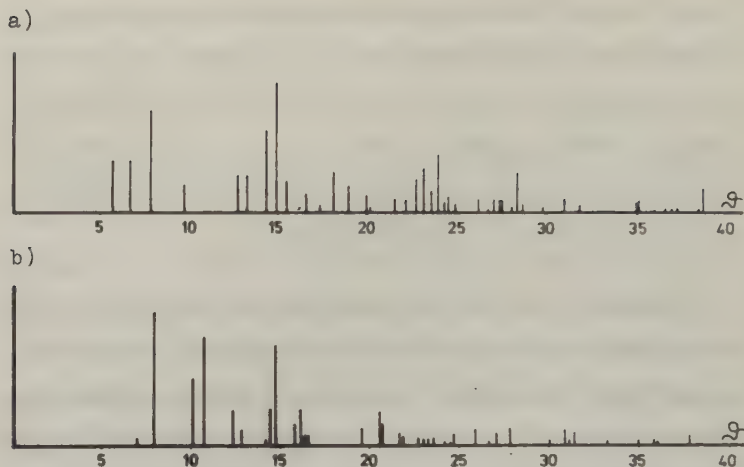


Abb. 9: Strichdiagramme der Guinier-Aufnahmen von

a) γ -PtJ₄

b) PtJ₄ · 2H₂O

3.4.3. Der Abbau von K₂PtJ₆ im alkalischen Medium

Der Abbau von K₂PtJ₆ in schwach alkalischen Lösungen von NaHCO₃ (0,1 n) ergab über den Temperaturbereich von 125 - 200 °C lediglich feinpulveriges PtJ₃, allerdings in sehr reiner Form. Bei stärkeren OH⁻-Konzentrationen, etwa beim Arbeiten in Lösungen von Na₂CO₃ wurde die Bildung von Hydroxoplatinaten beobachtet.

3.4.4. Der Abbau von K₂PtJ₆ im sauren Medium

Zur Untersuchung dieses Abbaus wurden konstante Mengen von K₂PtJ₆ (0,3 Mol/l) bei Temperaturen zwi-

schen 125°C und 250°C bei verschiedenen Konzentrationen von Jodwasserstoffsäure abgebaut. Unabhängig von der HJ-Konzentration wurden bei konstanter Temperatur die gleichen Ergebnisse erhalten.

Bei 120°C bildete sich PtJ_4 (meist Gemische von $\alpha\text{-PtJ}_4$ und $\gamma\text{-PtJ}_4$). Bei höheren Temperaturen entstand PtJ_3 , bei der Abbauserie bei 250°C in kristalliner Form. Kristalle in besonders guter Ausbildung (verzerrt sechseckige Plättchen bis zu 0,02 mm Kantenlänge) entstanden beim Arbeiten in 0,8 n HJ-Säure. Bei geringer Säurekonzentration (10^{-1} - 10^{-2} n) waren stets neben Kristallkonglomeraten größere Mengen von feinpulverigem PtJ_3 entstanden.

4. Röntgenographische Strukturuntersuchungen

4.1. Strukturuntersuchungen an $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.1.1. Elementarzelle und Raumgruppe

Beim Abbau von K_2PtJ_6 in H_2O unter den Bedingungen der Niederdruckhydrothermalsynthese bei $150 - 170^\circ\text{C}$ konnte ein Gemisch von PtJ_3 und einer weiteren noch nicht beschriebenen Platin-Jod-Verbindung erhalten werden. Diese Verbindung kristallisiert in Form von schwarzen, gestreckten Oktaedern. Eine Analyse von unter dem Mikroskop ausgesuchten Kristallen ergab einen Plattingehalt von $26,90\%$ (theoret. für PtJ_4 : $27,76\%$). Die Indizierung der Pulveraufnahme gelang für das tetragonale System:

$$a = 6,170_4 \text{ \AA} \quad V = 477 \text{ \AA}^3$$

$$c = 12,520_5 \text{ \AA} \quad Z = 2$$

$$\rho_{\text{pyk}} = 5,17 \text{ g cm}^{-3} \quad \rho_{\text{Rö}} = 5,15 \text{ g cm}^{-3}$$

Die Achse des gestreckten Oktaeders fällt mit der kristallographischen Richtung $[001]$ zusammen. Die Dichte wurde an mehreren größeren Kristallen bestimmt, oberflächlich anhaftendes PtJ_3 wurde entfernt. Eine Verfälschung des Meßwertes durch Dichtebestimmung an einer unreinen Substanz war nicht zu erwarten. Für zwei Formeleinheiten PtJ_4 in der Elementarzelle kann eine Röntgendichte $\rho_{\text{Rö}} = 4,90 \text{ g cm}^{-3}$ berechnet werden, für zwei Formeleinheiten $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine Röntgendichte

$\rho_{\text{Rö}} = 5,17 \text{ g cm}^{-3}$, die mit dem gefundenen Wert gut übereinstimmt.

Eine Ebenenstatistik aus Einkristallaufnahmen ergab folgende Auslöschungsbedingungen:

$$\text{Ok}l: \quad k + l = 2n$$

$$\text{O}0l: \quad l = 2n$$

Diese Auslöschungsbedingungen sind charakteristisch für die Raumgruppen $P4_2nm$, $P\bar{4}n2$ und $P4_2/mnm$.

4.1.2. Bestimmung der Atomlagen

Für die weitere Strukturbestimmung wurden Weissenberg-Aufnahmen der Projektionen (hkl) mit $l = 0 - 4$ und der Projektionen (hkl) mit $h = 0 - 2$ herangezogen. Die Bestimmung der Intensitäten erfolgte durch vergleichende visuelle Abschätzung von verschieden lang belichteten Filmaufnahmen. Die Intensitäten ließen sich daraus auf dem üblichen Weg in F^2 -Werte umrechnen.

Die F^2 -Werte der einzelnen Projektionen wurden aneinander angeglichen. Auf eine Skalierung der Schichtlinien bei der Patterson-Synthese konnte dadurch verzichtet werden.

Als kürzester Vektor [uvw] in der Patterson-Synthese tritt nur ein Vektor auf, der einem Platin-Jod-Abstand entspricht. Bereits aus dem Auftreten dieses

einzigsten Platin-Jod-Vektors konnte angenommen werden, daß entweder eine quadratisch-planare oder eine tetraedrische Koordination des Platins mit gleichen Pt-J-Abständen vorliegt.

Für die Entwicklung eines geeigneten Strukturmodells kamen in erster Linie die azentrische Raumgruppe $P\bar{4}n2$ (für tetraedrische Umgebung) und die zentrische Raumgruppe $P4_2/mnm$ (für quadratische Umgebung) in Frage.

Für Strukturfaktorrechnungen wurden zunächst in der Raumgruppe $P\bar{4}n2$ Modelle entwickelt, unter Annahme einer tetraedrischen Umgebung für Platin. Diese Modelle konnten die auftretenden Vektoren nur teilweise erklären, angeschlossene Fourier-Synthesen wurden nicht aufgelöst. Eine tetraedrische Umgebung des Platins schied damit aus. Daraufhin wurden in der gleichen Raumgruppe Modelle entwickelt, in denen Platin statt der speziellen zweizähligen Punktlage mit der Punktsymmetrie $\bar{4}$ die ebenfalls zweizählige Punktlage mit der Punktsymmetrie 222 besetzte. Bei quadratisch-planarer Anordnung der Jodatome um Platin ließen sich alle auftretenden Patterson-Vektoren erklären. Strukturfaktorrechnungen mit anschließender Fourier-Synthese zeigten die richtigen Vorzeichen der Strukturaktoren. Nach einer Koordinatentransformation war der Übergang zu der zentrischen Raumgruppe $P4_2/mnm$

möglich. Eine Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde nach sechs Iterationszyklen bei einem Zuverlässigkeitswert von $R = 0,110$ abgebrochen. Aufgrund der beobachteten Abbrucheffekte und der auftretenden Intensitätsverfälschung durch Absorption erschien eine weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren wenig zweckmäßig.

In der Struktur von $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden die folgenden Punktlagen besetzt:

2 Pt in 2(a) $(0,0,0; 1/2, 1/2, 1/2)$
 4 H_2O in 4(g) $\pm (x, \bar{x}, 0; 1/2+x, 1/2+x, 1/2)$
 8 J in 8(j) $\pm (x, x, z; \bar{x}, \bar{x}, z; 1/2+x, 1/2-x, 1/2+z;$
 $1/2+x, 1/2-x, 1/2-z)$

Die Verfeinerung ergab folgende Parameter:

	x	y	z	B
Pt	0,0	0,0	0,0	-1,741
J	0,2166	0,2166	0,1486	-0,941

Der Pt-O-Parameter konnte lediglich aus der Fourier-Synthese grob abgeschätzt werden:

O	0,229	0,771	0,0
---	-------	-------	-----

Die negativen Vorzeichen der Temperaturfaktoren werden durch Absorptionseffekte hervorgerufen.

In der Struktur des $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist Platin von vier Jod im Abstand von 2,651 Å annähernd quadratisch-planar koordiniert:

Bindungswinkel J(1)-Pt-J(2) 91,91°

Bindungswinkel J(1)-Pt-J(3) 180,00°

Bindungswinkel J(1)-Pt-J(4) 88,39°

Es treten acht Jod-Jod-Abstände bis zu 5 Å Länge auf.

J-J-Abstände innerhalb des Quadrats:

$$\text{J}(1)-\text{J}(2) = 3,782 \text{ Å}$$

$$\text{J}(1)-\text{J}(4) = 3,715 \text{ Å}$$

J-J-Abstände zu den nächsten Quadraten:

$$\text{J}(1)-\text{J}(5) = 3,992 \text{ Å} \quad (\text{vier mal})$$

$$\text{J}(1)-\text{J}(7) = 4,401 \text{ Å} \quad (\text{zwei mal})$$

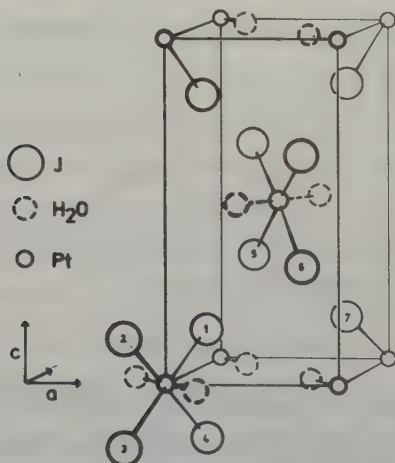


Abb. 10: Die Struktur von $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.1.3. IR-spektroskopische Untersuchungen an $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Während die übrigen der untersuchten Platinjodide (α -, β - und γ - PtJ_4 , sowie PtJ_3) im Bereich von 200 - 4000 cm^{-1} keine IR-Aktivität zeigen, absorbiert $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei folgenden Wellenzahlen:

cm^{-1}	Form	Intensität	Art
3400	breit	schwach	$\nu_{\text{sym}}, \nu_{\text{asym}}, (\text{O-H})$
1304	scharf	mittel	$\delta(\text{HOH})$
1005	scharf	mittel	$\nu_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O})$
481	scharf	stark	$\nu_{\text{W}}(\text{H}_2\text{O})$ od. $\nu(\text{M-O})$

Die beobachteten Schwingungen können als Beweis für eine Koordination durch H_2O herangezogen werden. Die Banden wurden nach Literaturangaben zugeordnet ³⁰⁾. Besonders auffällig ist die Lage und Intensität der H-O-H-Deformation bei 1340 cm^{-1} , die auf starke koordinative Bindung des H_2O hindeutet.

4.1.4. Diskussion der Struktur

In der Struktur des $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist Platin quadratisch-planar von vier Jod umgeben. Durch zwei H_2O -Moleküle in trans-Stellung wird die Koordination zu einem Oktaeder ergänzt. In der Fourier-Synthese sind die Positionen der H_2O -Moleküle nur sehr ungenau zu lokalisieren, da die hohen Elektronendichten von Platin und Jod (295 Elektronen gegenüber acht Elektronen

in H_2O) in Verbindung mit den Massenschwächungskoeffizienten einen hohen Untergrund verursachen. Unabhängig von den Resultaten der IR-spektroskopischen Untersuchung ergibt sich die Notwendigkeit der Ergänzung des PtJ_4 -Koordinationsquadrats bereits aus dem chemischen und physikalischen Verhalten der Kristalle. Wären die Koordinationsstellen nicht besetzt, so müßte eine hohe Reaktivität und gute Löslichkeit zu erwarten sein. Dies ist nicht der Fall.

Die Bildung des $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde erstmals von B. CORAIN und A. J. POE ²⁶⁾ zur Klärung des Hydrolyseverlaufs von K_2PtJ_6 vermutet. Nach ihren Überlegungen sollte aus kinetischen Gründen eine cis-Anordnung der H_2O -Moleküle vorliegen.

Die erste Annahme der Autoren konnte durch die hier beschriebene Darstellung bestätigt werden. Die zweite erwies sich bisher als nicht richtig, jedoch könnte auch ein unterschiedlicher Bildungsmechanismus dafür verantwortlich sein (Einfluß des trans-Effekts).

4.2. Strukturuntersuchungen an $\beta\text{-PtJ}_4$

Bei der Fällung von K_2PtJ_6 mit HJ-Säure in der Kälte entsteht $\beta\text{-PtJ}_4$. Die Pulveraufnahme wurde bereits von B. HOLLE ⁴⁾ angegeben, sie ist identisch mit der des Hydrolyseprodukts von K_2PtJ_6 beim Er-

hitzen in H_2O .

Ein Vergleich der Linienfolge dieser Guinier-Diagramme mit jenen von Rb_2PtJ_6 und anderen Alkaliplatinaten ²⁸⁾ zeigte weitgehende Übereinstimmung. Die Indizes der Koinzidenzen konnten direkt für die Indizierung der Pulvéraufnahmen herangezogen werden.

β - PtJ_4 kristallisiert kubisch:

$$a = 5,60_1 \text{ \AA} \quad V = 176 \text{ \AA}^3$$

$$z = 1$$

$$\rho_{R\ddot{o}} = 6,69 \text{ g cm}^{-3} \quad \rho_{pyk} = 6,06 \text{ g cm}^{-3} \text{ 14)}$$

Die für eine Formeleinheit in der Elementarzelle berechnete Dichte $\rho_{R\ddot{o}}$ stimmt nicht mit der pyknometrisch gefundenen überein ¹⁴⁾.

Der oktaedrischen Koordination des Platins und der chemischen Zusammensetzung entspricht die Beschreibung der Struktur mit der Bauformel $\infty_3[PtJ_{4/2}J_2]$. Sie bringt zum Ausdruck, daß vier der sechs Oktaederspitzen zur Verknüpfung herangezogen werden. Außerdem läßt sie die mehrfach beobachteten Abweichungen von der Stöchiometrie in Richtung auf die Zusammensetzung PtJ_3 verständlich erscheinen. Durch Einlagerung von Pt^{2+} -Kationen, die sowohl beim thermischen Abbau, als auch in Gegenwart von HJ-Säure im Reaktionsgleichgewicht vorhanden sind, auf die restlichen Oktaederplätze kann eine Auffüllung derselben bis zu einer Grenzzusammensetzung PtJ_3 eintreten. Hierbei ändern

sich die Abmessungen der Elementarzelle nur unwesentlich (das Hydrolyseprodukt von K_2PtJ_4 besitzt bis auf geringe Abweichungen dieselbe Pulveraufnahme wie das von K_2PtJ_6) .

Für die Diskussion der Struktur ist die aus Pulverdiagrammen ersichtliche Verwandtschaft zu den Alkalijodoplatinaten von Bedeutung. Die Abmessungen der Elementarzelle der Jodoplatinate liegen bei etwa $11,2 \text{ \AA}$, dem doppelten Wert der Gitterkonstante des $\beta\text{-PtJ}_4$. Bei den Jodoplatinaten werden Phasen mit einem erheblichen Unterschuß an Alkali beobachtet, deren Zusammensetzung durch die Formulierung

$M_{2-4x} Pt_{1+x} J_6$
beschrieben wird ²⁸⁾. Bei diesem Verbindungstyp, der sich in seiner Struktur dem Perowskit-Typ eng verwandt zeigt, werden Alkali-Kationen durch Pt^{4+} -Kationen auf den Oktaederlücken ersetzt.

Für Werte von $x = 1/2$ werden völlig alkalifreie Produkte mit der Zusammensetzung PtJ_4 erhalten. Hierbei bleiben die kubischen Elementarzellenabmessungen ($a = 11,2 \text{ \AA}$) erhalten. Die acht zur Verfügung stehenden Oktaederlücken sind jedoch für Pt^{4+} nur durch sechs Atome, d.h. zu $3/4$, besetzt. Unter Annahme einer statistischen Besetzung dieser Lücken werden die Elementarzellenabmessungen halbiert, mit anderen Worten, die Gitterkonstante $a = 5,6 \text{ \AA}$ ist durch statisti-

sche Besetzung der Platinlagen zu erklären.

4.3. Röntgenographische Untersuchungen an γ -PtJ₄

Von γ -PtJ₄ standen Einkristalle zur Verfügung, die sich bei der Hydrolyse von konzentrierten wäßrigen Lösungen von K₂PtJ₆ bei 125°C gebildet hatten. Diese Modifikation kristallisiert in Form gestreckter Oktaeder.

Aus Einkristall- und Pulveraufnahmen ließen sich durch eine Ausgleichsrechnung mit Silizium als Eichsubstanz die Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle bestimmen.

$$a = 6,780_4 \text{ \AA} \quad V = 1431 \text{ \AA}^3$$

$$c = 31,13_3 \text{ \AA} \quad Z = 8$$

$$\rho_{Rb} = 6,52 \text{ g cm}^{-3} \quad \rho_{pyk} = 6,55 \text{ g cm}^{-3}$$

Durch eine Netzebenenstatistik aus Weissenberg-Aufnahmen der Projektionen (hk0), (hk1), (h0l) und (hh0) wurden folgende Auslöschungen festgestellt:

$$hkl: \quad h + k + l = 2n$$

$$hk0: \quad h, (k) = 2n$$

$$00l: \quad l = 2n$$

Diese Bedingungen bestimmen die Raumgruppe I4₁/a. Ein Vergleich der Metrik von α -PtJ₄ und γ -PtJ₄ zeigt geometrische Beziehungen:

$$t_{010}(\alpha\text{-PtJ}_4) = 15,64 \text{ \AA} \approx 1/2 \quad t_{001}(\gamma\text{-PtJ}_4) = 1/2 \cdot 31,13 \text{ \AA}$$

$$t_{001}(\alpha\text{-PtJ}_4) = 6,90 \text{ \AA} \approx \quad t_{100}(\gamma\text{-PtJ}_4) = 6,78 \text{ \AA}$$

Aufgrund dieser Übereinstimmungen sind Ähnlichkeiten bezüglich der Struktur zu erwarten.

Für den Versuch einer weiteren Strukturbestimmung wurden Weissenberg-Aufnahmen der Projektionen (hkl) mit $k = 0, 1, 2$ und zur Angleichung dieser Projektionen die Schichtlinien (hhl) mit $l = 0$ und 1 herangezogen. Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte durch vergleichende visuelle Abschätzung nach der multiplen Filmmethode.

Die Patterson-Synthese zeigte starke Abbrucheffekte, da kein vollständiger Datensatz zur Verfügung stand, und eine Absorptionskorrektur nicht vorgenommen werden konnte. Aus der Synthese konnte bisher kein geeignetes Strukturmodell entwickelt werden. Dies muß einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben.

4.4. Röntgenographische Untersuchungen an α -PtJ₂

Für diese Untersuchungen wurden Einkristalle verwendet, die unter den Bedingungen des chemischen Transports von Platin mit Jod im Temperaturgefälle von $900 \rightarrow 300^\circ\text{C}$ dargestellt worden waren. Die Kristalle haben einen kompakten Habitus, eine bevorzugte Wachstumsrichtung war nicht ausgeprägt.

Mit Hilfe von Weissenberg- und Precession-Aufnahmen konnte die von B. HOLLE ¹⁴⁾ durchgeführte kubische

Indizierung der Pulveraufnahme bestätigt werden:

$$a = 11,09 \text{ \AA} \quad V = 1370 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 12$$

$$\rho_{R\ddot{o}} = 6,56 \text{ g cm}^{-3}$$

Die Ebenenstatistik der Einkristallaufnahmen ergab die integrale Auslöschungsbedingung:

$$hkl: \quad h + k + l = 2n$$

Unter den möglichen innenzentrierten Raumgruppen sind aufgrund der Intensitätsverteilung die Raumgruppen $Im\bar{3}m$, $I432$ und $I\bar{4}32$ für weitere Strukturuntersuchungen herangezogen worden. Die Intensitäten der Precession-Aufnahmen der Projektionen $(hk0)$ und $(hh0)$ wurden nach der multiplen Filmmethode visuell geschätzt und zur Berechnung der Patterson-Synthesen herangezogen. Die Aufklärung der Struktur muß einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben.

4.5. Röntgenographische Untersuchungen an den weiteren, beim chemischen Transport entstandenen Phasen

Beim chemischen Transport über die Gasphase bildeten sich neben Kristallen von $\alpha\text{-PtJ}_2$ noch zwei weitere Kristallsorten:

- a) Plättchen, die leicht entlang einer bevorzugten Wachstumsrichtung aufspalten; aus Drehkristall-

und Weissenberg-Aufnahmen ließen sich die folgenden Gitterkonstanten ermitteln:

$$a = 6,43 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad V = 1075 \text{ \AA}^3$$

$$b = 12,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 13,68 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Die c-Gitterkonstante der rhombischen Elementarzelle stimmt mit derjenigen Achse des Kristalls überein, längs der bevorzugte Spaltbarkeit eintritt;

- b) dreieckige, sechseckige und längliche Plättchen, die unter mechanischer Belastung nicht zerbrechen, sondern duktile Biegsamkeit zeigen; mit Hilfe von Einkristallaufnahmen konnte die Identität der drei Kristallformen gezeigt werden; aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ergaben sich folgende Gitterkonstanten:

$$a = 1,39 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad V = 15,2 \text{ \AA}^3$$

$$b = 2,27 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 4,82 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad .$$

Das Auftreten dieser beiden Phasen konnte bei allen durchgeführten Transportversuchen beobachtet werden (siehe experimenteller Teil) .

4.6. Röntgenographische Untersuchungen an β -PtJ₂

Beim Abbau von K₂PtJ₆ in H₂O unter hydrothermalen Bedingungen bei 250 °C entstand ein Kristallregulus.

Eine Analyse ergab einen Platingehalt von 43,22 % (theoretisch für PtJ_2 : 43,46 %). Die Pulveraufnahme war frei von Fremdreflexen und zeigte die Linienfolge einer noch nicht beschriebenen Platin-Jod-Phase, für die die Bezeichnung $\beta\text{-PtJ}_2$ vorgeschlagen wird. Eine mikroskopische Untersuchung der undurchscheinenden, schwarzen Kristalle ergab, daß meist je vier Einzelkristalle in Form eines "Vierlingsquadrats" verwachsen waren. Der Versuch, durch Zerschneiden derselben Einkristallbruchstücke zu erzeugen, war nicht möglich. Die angefertigten Einkristallaufnahmen zeigten stets das Vorhandensein eines Zwillingsreststückes an. Entlang den Kanten der "Vierlingsquadrate" war bevorzugte Spaltbarkeit festzustellen.

Die Anordnung und der Intensitätsverlauf der Reflexe im Pulverdiagramm von $\beta\text{-PtJ}_2$ zeigen Ähnlichkeit mit der Linienanordnung in der Pulveraufnahme von $\beta\text{-PdJ}_2$ (siehe Abb. 11, Seite 63).

Eine Ausgleichsrechnung nach einer monoklinen Indizierung der Reflexe mit Platin als Eichsubstanz führte zu folgenden Gitterkonstanten (die Gitterkonstanten von $\beta\text{-PdJ}_2$ ¹⁴⁾¹⁹⁾ sind zum Vergleich angegeben):

	$\beta\text{-PtJ}_2$	$\beta\text{-PdJ}_2$
a =	6,626 ₀ Å	6,69 Å
b =	8,739 ₅ Å	8,61 Å
c =	6,904 ₇ Å	6,89 Å
β =	102,6 ₁ °	103,7 °
V =	390,14 Å ³	384,55 Å ³
Z =	4	4
$\rho_{\text{Rö}}$ =	7,72 g cm ⁻³	
ρ_{pyk} =	7,65 g cm ⁻³	

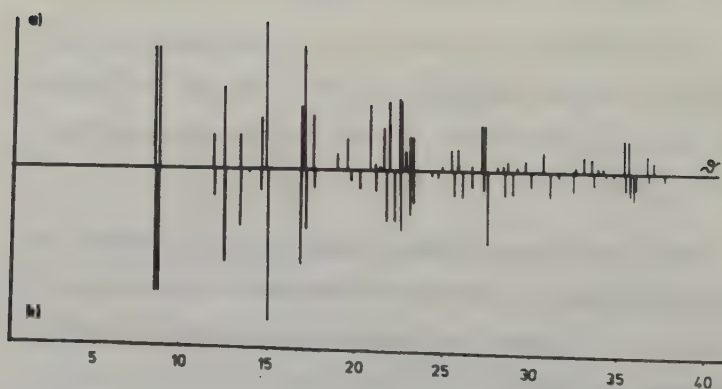


Abb. 11: Strichdiagramme der Guinier-Aufnahmen von

a) $\beta\text{-PtJ}_2$

b) $\beta\text{-PdJ}_2$

Ein Vergleich der beiden Verbindungen zeigt die große Übereinstimmung der Abmessungen der Elementarzelle vor allem in Richtung der a- und c-Achse, lediglich in Richtung der monoklinen b-Achse tritt eine Gitteraufweitung ein. Aufgrund der annähernd gleichen Ionenradien von Pt^{+2} und Pd^{+2} ²⁹⁾ bei der gleichen Anzahl Jodidionen stimmt das Volumen der Elementarzelle nahezu überein. Unter der Annahme, daß die Struktur des $\beta\text{-PtJ}_2$, wie die des $\beta\text{-PdJ}_2$ vier Formeleinheiten enthält, kann eine Röntgendichte $\rho_{\text{Rö}} = 7,72 \text{ g cm}^{-3}$ berechnet werden. Die pyknometrisch gefundene Dichte beträgt $\rho_{\text{pyk}} = 7,65 \text{ g cm}^{-3}$. Auch diese gute Übereinstimmung deutet auf Strukturparallelen hin.

Eine vollständige Strukturuntersuchung ist durch die Zwillingsbildung sehr erschwert, sie war im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch nicht beabsichtigt.

Unter der Annahme, daß isostrukturelle Beziehungen zu $\beta\text{-PdJ}_2$ bestehen, wird die Struktur des $\beta\text{-PtJ}_2$ aus ebenen $\text{Pt}_2\text{-J}_6$ -Baueinheiten so aufgebaut, daß diese zu gewellten Schichten verknüpft sind. Die Bindung zwischen den Schichten wird durch zwei Jodatome bewirkt, die die Koordination am Platin zu einem gestreckten Oktaeder ergänzen, Entlang den Schichten sollte, wie in $\beta\text{-PdJ}_2$, eine bevorzugte Spaltbarkeit festzustellen sein; dies trifft zu.

4.7. Strukturuntersuchungen an Pt_3J_8

4.7.1. Elementarzelle und Raumgruppe

Die durch Abbau von K_2PtJ_6 in H_2O bei 250°C gebildeten Kristalle sind die Voraussetzung dafür, eingehendere röntgenographische Untersuchungen durchzuführen.

Pt_3J_8 kristallisiert in schwarzen Kristallen von nahezu regulär oktaedrischem Habitus; eine der Oktaederachsen ist verkürzt. Die Abmessungen der tetragonalen Elementarzelle konnten durch Ausgleichsrechnung aus Pulveraufnahmen ermittelt werden:

$$a = 11,678_9 \text{ \AA} \quad V = 1461 \text{ \AA}^3$$

$$c = 10,710_8 \text{ \AA} \quad Z = 4$$

$$\rho_{\text{Rö}} = 7,26 \text{ g cm}^{-3} \quad \rho_{\text{pyk}} = 6,94 \text{ g cm}^{-3}$$

Eine Netzebenenstatistik der Weissenberg- und Precession-Aufnahmen ergab für Pt_3J_8 die folgenden serialen Auslöschungsbedingungen:

$$h00: \quad h = 4n$$

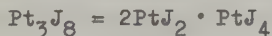
$$00l: \quad l = 4n$$

Die Bedingung für $h00$ übersteigt die für die Raumgruppe $\text{P}4_12_12$ notwendigen Auslöschungsbedingungen, so daß diese Bedingungen diese Raumgruppe festlegen, zugleich aber auf das Vorliegen von Pseudosymmetrie hindeuten.

4.7.2. Versuche zur Entwicklung eines Strukturmodells für Pt_3J_8

Um die Berechnung einer Patterson-Synthese durchzuführen, wurden die Weissenberg-Aufnahmen der Projektionen (hkl) mit $l = 0 - 5$ nach der multiplen Filmmethode visuell geschätzt. Eine Angleichung dieser Aufnahmen wurde mit Hilfe der Weissenberg-Aufnahmen (hhl) mit $l = 0$ und $l = 1$ durchgeführt.

Aus den Werten der Dichtebestimmung folgt, daß in der Elementarzelle des Pt_3J_8 32 Jodatome und 12 Platinatome enthalten sind. Es wurde versucht, Strukturmodelle unter der Voraussetzung zu entwickeln, daß aufgrund der Metrik der Elementarzelle die 32 Jodatome eine kubisch dichteste Packung bilden, in deren Oktaederlücken die 12 Pt-Atome eingelagert sind. In der azentrischen Raumgruppe wird die allgemeine achtzählige Punktlage dabei von Jod vierfach besetzt. Entsprechend der Zusammensetzung



sollten von den zwölf Platinatomen vier eine spezielle vierzählige Punktlage, die acht restlichen dagegen eine achtzählige allgemeine Punktlage besetzen. Die Pt^{2+} - und Pt^{4+} -Atome sollten wegen ihrer verschiedenen Ladung unterschiedliche Platin-Jod-Abstände zeigen.

Das so gewonnene Strukturmodell besitzt idealisierte Parameter, die Punkten mit hoher Punktsymmetrie in der zugrundeliegenden kubischen Ausgangsstruktur entsprechen. Aus theoretischen Überlegungen folgt bereits hieraus, daß einer Strukturbestimmung große Schwierigkeiten entgegenstehen, die nur durch theoretische Überlegungen überwunden werden können.

Die Vektoren der Patterson-Synthese waren aufgrund dieser Vorstellungen nur partiell zu deuten. Die Abweichungen von den idealen Lagen können der Synthese nicht direkt entnommen werden. Die Verschiebungen machten sich nur durch eine ungewöhnliche Verbreiterung der den Ideallagen entsprechenden Maxima bemerkbar. Ein Modellvorschlag ging von folgenden Parametern aus:

Pt^{4+} in 4(a): $x, x, 0$; $1/2-x, 1/2+x, 1/4$;
 $\bar{x}, \bar{x}, 1/2$; $1/2+x, 1/2-x, 3/4$; mit $x = 0,125$

Pt^{2+} und J^- x, y, z ; $\bar{x}, \bar{y}, 1/2+z$;
in 8(b): $y, x, \bar{z}$; $\bar{y}, \bar{x}, 1/2-z$;
 $1/2-y, 1/2+x, 1/4+z$; $1/2+y, 1/2-x, 3/4+z$;
 $1/2-x, 1/2+y, 1/4-z$; $1/2+x, 1/2-y, 3/4-z$.

	x	y	z
Pt^{2+}	0,125	0,625	0,0
J^- (1)	0,125	0,375	0,0
(2)	0,375	0,625	0,0
(3)	0,875	0,625	0,0
(4)	0,875	0,375	0,0

Auch die Fourier-Synthesen wiesen auf Abweichungen von den idealen Lagen hin, ohne jedoch weitere Aussagen zu ermöglichen. Eine endgültige Strukturbestimmung muß einer mehr kristallographisch ausgerichteten Arbeit überlassen bleiben.

4.8. Untersuchungen an PtJ_3

Beim Abbau von K_2PtJ_6 in 1n HJ-Säure bildete sich ein Kristallregulus, dessen Guinier-Aufnahme mit der Pulveraufnahme von PtJ_3 identisch ist. PtJ_3 kristallisiert in Form von verzerrt sechseckigen Plättchen, die eine ausgesprochene Neigung zur Zwillingsbildung besitzen. Die Kristalle sind parallel zur Plättchenebene verwachsen. Aus dem Kristallmaterial konnte kein Einkristall erhalten werden, der für röntgenographische Untersuchungen geeignet gewesen wäre. Die Zwillinge lieferten Einkristallaufnahmen, die neben regulären Reflexen stets noch Nebenreflexe zeigten, die zu Pseudosymmetrie führten. Eine sichere Bestimmung der Elementarzellenabmessungen und der Raumgruppe war daher nicht möglich.

5. Experimenteller Teil

5.1. Der Abbau von PtJ_4 im geschlossenen System

Ausgangsprodukt für diese Versuche war PtJ_4 , dargestellt durch direkte Jodierung von Platin bei 140°C im wäßrigen Medium (Niederdruckhydrothermalsynthese), nach der von B. HOLLE ¹⁴⁾ angegebenen Vorschrift. Die unter Vakuum (20 mm Hg) abgeschmolzenen Ampullen aus Pyrex-Glas wurden, mit vorher eingebrachtem PtJ_4 , zu mehreren (4 - 6) in einem horizontal angeordneten Röhrenofen erhitzt. Nach dem Öffnen wurde das freigesetzte Jod am Oberflächenverdampfer weitgehend entfernt, und die entstandenen feinpulverigen Substanzen mit Methanol mehrmals gewaschen. Die Menge des abgespalteten Jods konnte durch den Gewichtsunterschied zwischen der eingesetzten PtJ_4 -Menge und dem Gewicht des Abbauprodukts ermittelt werden. Die genauen Bedingungen sind Tabelle 3 zu entnehmen. Es bedeutet:

A = Menge des eingesetzten PtJ_4 [$\text{Mol} \cdot 10^{-3}$];

B = Menge des freigesetzten J_2 [$\text{Mol} \cdot 10^{-4}$];

C = Joddruk, nach der Van der Waal's Gleichung berechnet [Atm.];

D = Ergebnis der TGA in Molgewichtseinheiten;

E, F, G, H, I = Linien der Guinier-Aufnahmen;

E = PtJ_3 ; F = Pt_3J_8 ; G = $\beta\text{-PtJ}_2$; H = $\alpha\text{-PtJ}_2$; I = Pt.

++ = stark; + = mittel; o = schwach.

Tabelle 3: Der thermische Abbau von PtJ_4

Nr.	C	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	220	1,75	0,62	1,45	564	++				
2	220	1,35	0,47	1,13	572	++				
3	220	0,86	0,29	0,70	575	++				
4	220	0,73	0,26	0,62	576	++				
5	220	0,33	0,11	0,27	559	+	+			
6	220	0,20	0,83	0,20	535	o	+			
7	250	1,78	1,15	2,84	558	+	+			
8	250	1,62	1,19	2,95	553	+	+			
9	250	0,78	0,54	1,35	533	o	+			
10	250	0,66	0,46	1,16	538	o	+			
11	250	0,32	0,23	0,59	538		++			
12	250	0,27	0,20	0,52	545		++			
13	270	1,76	1,18	3,03	545	o	++			
14	270	1,73	1,09	2,80	532		++			
15	270	0,80	0,49	1,28	540		++			
16	270	0,75	0,45	1,19	534		++			
17	270	0,30	0,26	0,69	539		++			
18	270	0,26	0,12	0,32	536		++			
19	310	1,50	0,91	2,54	556	+	+			
20	310	1,45	1,32	3,58	530		++			
21	310	0,66	0,43	1,20	532		++			
22	310	0,57	0,39	1,10	526		+	o		
23	310	0,37	0,23	0,67	529		+	o		
24	310	0,32	0,21	0,59	461		o	+		
25	370	1,98	3,20	9,53	457		o	+		
26	370	1,05	1,75	5,29	445			++		
27	370	0,61	1,00	3,04	445			++		o
28	370	0,31	0,23	0,71	413			+		+
29	410	1,05	1,13	3,70	422			++		o
30	410	0,70	0,47	1,50	415			+	+	o
31	410	0,38	0,64	2,12	281			o	++	+
32	410	0,14	0,27	0,90	201				o	++

Fortsetzung: Der thermische Abbau von PtJ_4

Nr.	C	A	B	C	D	E	F	G	H	I
33	450	1,55	3,20	10,7	195					++
34	450	1,49	2,90	9,30	195					++
35	450	1,44	2,70	9,00	195					++
36	450	1,24	2,30	7,50	195					++

5.2. Die Darstellung von $\alpha\text{-PtJ}_2$ durch chemischen Transport

In eine Quarzampulle von 15 mm Durchmesser und 120 mm Länge wurden 1,0 g Platinschwamm und 1,0 g Jod eingefüllt. Nach dem Abschmelzen im Vakuum (10^{-4} Torr) brachte man die Ampulle so in das natürliche Gefälle eines Röhrenofens, daß an der heißesten Stelle der Ampulle Temperaturen um 900 - 950°C herrschten. Zur Erzeugung eines Temperaturgradienten (900 $\longrightarrow$ 200°C) mußte der kältere Teil der Ampulle etwa 20 mm außerhalb des Ofens liegen. Innerhalb von zwei Wochen wurden annähernd 5 % des eingesetzten Platins transportiert. In der Temperaturzone 350 - 450°C bildeten sich die für $\alpha\text{-PtJ}_2$ charakteristischen Kristalle von polyedrischem Habitus. Die Quarzampulle wurde in flüssiger Luft abgeschreckt, geöffnet, und die darin enthaltenen Produkte in ihrer räumlichen Verteilung untersucht.

5.3. Die Darstellung von Platinjodiden im wäßrigen Medium (Niederdruckhydrothermalsynthesen)

5.3.1. Die direkte Jodierung von Platin in HJ-Säure

Für Umsetzungen bis 170°C wurden Pyrex-Ampullen, bei höheren Temperaturen (200°C) Quarzampullen von 12 - 17 ml Inhalt verwendet. Der Füllungsgrad betrug 25 - 30 %. Die Quarzampullen befanden sich während der Umsetzung in einem Laborautoklaven ¹⁴⁾ unter 40 Atm. N₂-Druck. Bei etwa konstanter Menge eingesetzten Platinmohrs (40 - 50 mg) wurde HJ-Konzentration und Jodmenge verändert.

Tabelle 4: Die direkte Jodierung von Platin unter den Bedingungen der Hydrothermalsynthese

Nr.	Zeit Tage	°C	Konz. HJ-S.	Jod- menge Mol/l mg/ml	Linien der Guinier- Aufnahme			
					α -PtJ ₄	γ -PtJ ₄	PtJ ₃	β -PtJ ₂
1	2	130	konz.	40	++			
2	5	150	konz.	20			++	
3	5	170	0,1	17	++			
4	7	200	-	85	++			
5	7	200	0,001	85	+	+		
6	7	200	0,01	85	+	+		
7	7	200	0,1	85		++		
8	4	200	0,1	30	+			+
9	10	200	0,1	31	+			+
10	8	200	0,08	32			++	
11	6	200	0,13	21			++	
12	18	200	0,13	27			++	
13	12	200	0,03	15				++

5.3.2. Der Abbau von PtJ_4 unter hydrothermalen Bedingungen

Der Abbau von PtJ_4 erfolgte, analog der direkten Jodierung von Platin, in HJ-Säure von unterschiedlicher Konzentration. Es wurden Pyrex-Ampullen mit einem Volumen von 3,5 ml verwendet. Bei Temperaturen über 175°C fanden die Umsetzungen in Laborautoklaven unter 40 - 50 Atm. N_2 -Druck statt. Eine Übersicht gibt Tabelle 5.

Tabelle 5: Der Abbau von PtJ_4 unter hydrothermalen Bedingungen

Nr.	Zeit Tage	$^\circ\text{C}$	Konz. PtJ_4		Linien der Guinier-				
			HJ-S. Mol/l	mg/ml	$\alpha\text{-PtJ}_4$	PtJ_3	Pt_3J_8	$\alpha\text{-PtJ}_2$	Pt
1	17	140	0,1	17	++				
2	5	164	0,5	53			++		
3	5	175	0,1	25	+	+	+		
4	7	200	0,05	64	++	o			
5	7	200	0,1	64	++	+			
6	7	200	0,12	67	+	+			
7	7	200	0,15	56	+	++			
8	7	200	0,2	68	o	++			
9	18	200	0,03	600		++			
10	11	200	0,13	35			+	+	
11	5	200	0,25	20					+

Den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg (Vorstand: Prof. Dr. H. BEHRENS) danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Autoklavenversuche.

5.3.3. Der Abbau von K_2PtJ_6 unter hydrothermalen Bedingungen

Diese Untersuchungen erfolgten in Pyrex-Ampullen mit einem Volumen von 3,5 ml bei Füllungsgraden von 30 - 40 %. Versuche bei Temperaturen über 170°C wurden in Laborautoklaven unter 40 - 70 Atm. N_2 -Druck durchgeführt, um ein Zerplatzen der Ampullen zu verhindern. Die eingesetzten K_2PtJ_6 -Mengen lagen zwischen 0,1 und 0,5 Mol/l.

5.4. Differentialthermoanalysen (DTA) und thermogravimetrische Analysen (TGA)

5.4.1. DTA

Diese Untersuchungen wurden an einem "DIFFERENTIAL THERMAL ANALYZER 900" der Firma DUPONT durchgeführt. Die Proben (2 - 3 mg bei Mikroanalysen, 30 - 40 mg bei Makroanalysen) befanden sich in einer offenen Glaskapillare, als Referenzsubstanz diente Glaspulver. Reproduzierbare Ergebnisse erhielt man bei Aufheizraten zwischen 10°C und 15°C pro Minute.

5.4.2. TGA

Während von Analysenproben unter 10 mg Einwaage lediglich Platinbestimmungen durch Erhitzen der Substanz auf Temperaturen von 500 - 550°C angefertigt werden konnten (Versuche, das freigesetzte Jod quan-

titativ aufzufangen scheiterten an den geringen Mengen), war es bei Proben über 50 mg Gewicht möglich, bei thermogravimetrischen Analysen neben den Platinbestimmungen gleichzeitig die Jodanalyse durchzuführen. Das Abbauprodukt (Platin) wurde in Zweifelsfällen zusätzlich durch Pulveraufnahmen auf Reinheit geprüft.

Für diese Untersuchungen stand ein "THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER 950" der Firma DUPONT zur Verfügung. Die Probe wurde dazu in ein Platinschiffchen eingebracht. Ein bewegliches Platin-Rhodium-Thermoelement war so angeordnet, daß es sich gerade über der Oberfläche der zu untersuchenden Probensubstanz befand. Zur Vermeidung von Korrosionserscheinungen an der Mikrowaage mußte im N_2 -Strom mit einem Durchfluß von 2 ml pro Minute gearbeitet werden. Die Eichung der Waage erfolgte über ein 50 mg-Standardgewicht. Bei Aufheizraten von 4 - 6 °C pro Minute lag die Reproduzierbarkeit der Analysen unter 0,5 %.

5.5. Pyknometrische Dichtebestimmung

Von den analytisch und röntgenographisch charakterisierten Proben standen meist nur 30 - 40 mg Substanz von homogener Zusammensetzung zur Verfügung, von einzelnen kristallinen Proben sogar wesentlich weniger (5 - 8 mg). Da bei den üblichen Vorrichtungen

zur pyknometrischen Dichtebestimmung etwa 250 mg Substanz eingesetzt werden müssen, war ein Verfahren zu entwickeln, bei dem mit geringen Substanzmengen und einem möglichst kleinen Eigengewicht des Pyknometers (das zunächst verwendete Pyknometer wog leer 29,29 g) noch verwertbare Ergebnisse gefunden werden konnten.

Als Meßgefäße dienten Glaskapillaren von 10 mm Höhe, einem Innendurchmesser von 0,8 mm und 50 - 60 mg Gewicht. Mit einer Injektionsspritze wurden zunächst 8 - 14 mg der Vergleichsflüssigkeit (Brombenzol) in die Meßkapillare eingespritzt. Bei verschiedenen Standhöhen der Flüssigkeit in der Kapillare nahm man eine Eichkurve (Gewicht gegen Steighöhe angetragen) auf. Bei der Messung füllte man die zu untersuchende Substanz ein (4 - 6 mg) und überschichtete mit der Vergleichsflüssigkeit. Anhaftende Luftblasen wurden mit Ultraschall entfernt. Bei verschieden hohem Stand der Vergleichsflüssigkeit wurde eine Meßkurve bestimmt. Zur genauen Bestimmung des Meniskus der Vergleichsflüssigkeit wurde die Kapillare in eine Ablesevorrichtung (Abb. 12, Seite 77) eingespannt. Durch Verdrehen der Stellschraube konnte der Stand der Flüssigkeit auf $\pm 0,02$ mm genau abgelesen werden. Die Dichte der Substanz wurde nach der von B. HOLLE ¹⁴⁾ angegebenen Formel bestimmt.

Durch Messungen an Eichsubstanzen (AgNO_3 , Ti_2SO_4)

konnten die Genauigkeit (durchschnittlich 1,0 - 1,5 %) und die Reproduzierbarkeit (± 1 %) des Meßverfahrens bestimmt werden. Die Messungen wurden bei 20°C durchgeführt.

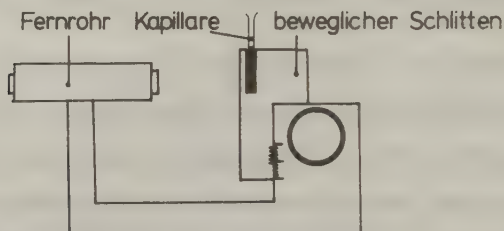


Abb. 12: Vorrichtung zum Ablesen kleiner Höhenunterschiede des Flüssigkeitsstands in Glaskapillaren

Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle wird aus der Dichte ρ_{pyk} , dem Molekulargewicht M , dem Volumen der Elementarzelle V und der Loschmidt'schen Zahl N_L nach der Formel

$$Z = \frac{N_L \cdot V \cdot \rho_{\text{pyk}}}{M}$$

bestimmt. Bei bekannter Zahl der Formeleinheiten läßt sich nach dieser Beziehung eine Röntgendichte $\rho_{\text{Rö}}$ berechnen, die mit der pyknometrisch gefundenen Dichte verglichen werden kann.

5.6. Röntgenographischer Teil

5.6.1. Herstellung und Auswertung der Pulverdiagramme

Die Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung von Cu K α -Strahlung (35 KV, 20 mA) am "KRISTALLOFLEX 4" der Fa. Siemens hergestellt. Für die Aufnahmen wurde eine Guinier DE WOLFF II-Kamera der Fa. Nonius, Delft, mit asymmetrischer Filmeinlage verwendet. Die Präparate wurden durch Aufkleben auf TESA-Folie vorbereitet. Als Filmmaterial diente der beidseitig beschichtete Röntgenfilm "DONEO" der Fa. Adox. Die Vermessung wurde an einem Filmprojektor der Fa. Nonius durchgeführt. Die verwendeten Indizierungsformeln für das monokline, tetragonale und kubische System wurden der Literatur entnommen ³¹⁾. Alle Diagramme mit Ausnahme des Diagramms von γ -PtJ₄ (hier wurde Silizium als Eichsubstanz verwendet) wurden mit Platin als Eichsubstanz korrigiert.

5.6.2. Zusammenstellung der Pulverdiagramme

Die geschätzten Intensitäten werden wie folgt abgekürzt: I = Intensität; s.st. = sehr stark; st. = stark; m. = mittel; s. = schwach; s.s. = sehr schwach.

a) β -PtJ₂

monoklin; $a = 6,626 \text{ \AA}$; $b = 8,739 \text{ \AA}$; $c = 6,904 \text{ \AA}$;

$\beta = 102,6^\circ$.

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
1	s.st.	20,65	20,87	011
2	s.st.	21,90	21,99	110
3	s.	40,89	41,04	111
4	st.	45,33	45,34	120
5	m.	52,42	52,36	002
6	s.	56,66	56,85	200
7	s.	60,11	60,14	012
8	m.	62,07	62,44	11 $\bar{2}$
9	s.st.	64,04	64,38	121
10	s.	65,78	65,81	21 $\bar{1}$
11	m.	83,14	83,12	031
12	m.	84,50	84,25	130
13	st.	85,20	85,39	20 $\bar{2}$
14	m.	86,20	86,26	112
15	m.	89,60	89,63	211
16	s.	103,35	103,29	131
17	m.	109,53	109,61	122
18	s.st.	124,57	124,50	040)
			124,69	13 $\bar{2}$)
19	s.	127,96	127,92	300)
			128,06	23 $\bar{1}$)
20	s.	130,80	130,92	31 $\bar{1}$
21	m.	133,10	133,03	202
22	m.	137,54	137,59	041
23	st.	141,14	140,81	212
24	st.	144,84	144,54	30 $\bar{2}$
25	s.	145,80	145,85	14 $\bar{1}$
26	m.	148,66	148,52	132

Fortsetzung: a) β -PtJ₂

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
27	st.	152,20	152,32	31 $\bar{2}$
28	st.	154,03	154,26	32 $\bar{1}$
29	st.	159,13	159,04	320
30	s.	176,74	176,86	042
31	m.	182,08	182,53	24 $\bar{1}$
32	m.	187,54	187,84	033
33	s.	193,24	193,17	33 $\bar{1}$
34	m.	198,40	197,95	330
35	s.	203,16	203,07	232
36	st.	206,80	206,36	241
37	st.	208,90	208,96	23 $\bar{3}$
38	s.	218,10	218,17	213
39	s.	224,35	224,45	41 $\bar{1}$
40	s.	227,45	227,41	400
41	m.	241,75	241,52	223
42	s.	248,20	247,80	42 $\bar{1}$
43	s.	252,70	252,57	25 $\bar{1}$
44	st.	257,75	257,54	242
45	s.	262,50	262,15	33 $\bar{3}$
46	s.	269,30	269,04	34 $\bar{2}$
47	s.	273,60	273,74	40 $\bar{3}$
48	m.	286,50	286,71	43 $\bar{1}$
49	m.	294,68	294,35	160
50	m.	301,56	301,48	16 $\bar{1}$

b) Pt_3J_8

tetragonal; $a = 11,67 \text{ \AA}$; $c = 10,71 \text{ \AA}$;

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
1	st.	22,40	22,61	201
2	st.	55,54	55,34	113)
			55,58	222)
3	m.	63,95	64,05	203
4	s.st.	69,51	69,71	400
5	st.	82,78	82,88	004
6	m.	92,50	92,32	241
7	s.	114,15	114,10	051)
			114,10	341)
8	s.	126,58	126,35	250
9	m.	133,82	133,76	243)
			133,86	015)
10	st.	139,46	139,42	440)
			139,53	234)
11	m.	146,92	146,93	205
12	s.st.	152,70	152,60	044
13	m.	162,32	162,03	061
14	s.	195,36	195,20	116
15	s.	203,73		
16	m.	216,80		
17	st.	222,50		
18	m.	232,40		
19	st.	273,80		
20	st.	279,56		
21	m.	286,76		

Für Werte von $\sin^2 \vartheta > 0,2$ ist eine eindeutige Zuordnung der berechneten Reflexe nicht möglich.

c) β -PtJ₄

kubisch; a = 5,60 Å;

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
1	m.	56,5	56,91	111
2	st.	75,8	75,88	200
3	m.	151,8	151,76	220
4	s.s.	209,4	208,67	311
5	s.s.	228,1	227,64	222

d) γ -PtJ₄

tetragonal; a = 6,78 Å; c = 31,13 Å.

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	h k l
1	m.	9,66	9,81	0 0 4
2	m.	13,39	13,54	0 1 1
3	st.	18,23	18,45	0 1 3
4	s.	25,63	25,85	1 1 0
5	m.	28,11	28,26	0 1 5
6	m.	47,65	47,93	1 1 6
7	m.	51,63	51,71	0 2 0
8	s.	54,24	54,16	0 2 2
9	s.	61,49	61,51	0 2 4
10	s.st.	64,91	65,09	1 1 8)
			65,24	1 2 1)
11	m.	70,09	70,15	1 2 3
12	m.	79,90	79,96	2 1 5
13	m.	87,32	87,12	0 1 11
14	st.	94,62	94,68	1 2 7
15	st.	103,32	103,41	2 2 0
16	m.	114,37	114,15	1 1 12)
			114,30	1 2 9)
17	m.	116,52	116,55	0 1 13
18	m.	131,76	131,67	0 3 5)
			131,72	1 3 2)
19	m.	138,86	138,82	1 2 11)
			139,08	1 3 4)
20	st.	146,52	146,38	0 3 7
21	m.	156,81	156,97	0 0 16
22	m.	165,93	166,01	0 3 9
23	m.	168,72	168,51	1 3 8)
			168,66	2 3 1)
24	m.	173,72	173,57	2 3 3

Fortsetzung: γ -PtJ₄

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	h k l
25	st.	190,52	190,53	0 3 11
			190,58	1 3 10
26	m.	198,74	198,66	0 0 18
27	m.	202,36	202,59	1 2 15
28	m.	206,97	206,83	0 4 0
29	s.	209,22	209,28	0 4 2
30	s.	216,84	216,64	0 4 4
31	s.	225,27	225,27	1 4 3

e) $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

tetragonal; $a = 6,16 \text{ \AA}$; $c = 12,52 \text{ \AA}$.

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
1	s.	14,94	15,16	002
2	s.st.	19,25	19,40	101
3	m.	31,16	31,22	110
4	s.st.	34,92	35,01	111
5	m.	46,26	46,38	112
6	s.	49,45	49,73	103
7	s.	60,60	60,66	004
8	m.	62,29	62,44	200
9	s.st.	65,30	65,34	113
10	st.	77,72	77,60	202
11	s.	81,90	81,84	121
12	s.	92,20	91,88	114
13	s.st.	123,42	123,09	204
14	m.	124,46	124,88	220
15	s.	136,46	136,47	006
16	s.	138,68	138,70	214
17	m.	160,17	159,89	311
18	s.	168,00	167,70	116
19	m.	171,01	171,26	312
20	st.	172,78	172,82	215
21	st.	190,66	190,21	313
22	s.	202,78	202,92	320
23	m.	206,98	206,72	321
24	m.	217,22	216,75	314
25	s.	250,45	249,75	400
			250,43	315
26	m.	261,75	261,35	226

5.6.3. Einkristallaufnahmen

Die Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen wurden mit Cu K α -Strahlung in den Kameras der Fa. Stoe, Heidelberg, und der Fa. Nonius, Delft, hergestellt. In beiden Kameratypen beträgt der Kameraradius 28,65 mm.

Nach den Beziehungen $\operatorname{tg} \mu = \frac{2e}{2R}$ $\sin \mu = \frac{n\lambda}{t_D}$ wurde aus den Drehkristallaufnahmen der Identitätsabstand in Richtung der Drehachse bestimmt. Es bedeutet: μ = Schichtlinienwinkel, e = Schichtlinienabstand, R = Radius der Kamera in mm, n = Nummer der Schichtlinie, λ = Wellenlänge, t_D = Identitätsabstand.

Die Auswertung der Einkristallaufnahmen erfolgte nach der Methode von BUEGER ³²⁾, nach der "equi inclination" Technik.

Die Precession-Aufnahmen wurden unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung (Zr-Filter, 50 KV, 15 mA) in einer Kamera der Fa. Nonius, Delft, angefertigt.

Die Intensitäten der Einkristallaufnahmen wurden durch Schätzungen von unterschiedlich lange belichteten Filmen (multiple Filmmethode) unter Zuhilfenahme einer Schwärzungsskala ermittelt. Die aus den Intensitäten zugänglichen Strukturfaktoren ³²⁾ (F_0) sind den berechneten F_c -Werten gegenübergestellt.

Strukturfaktoren von $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
2	0	0	35.82	-29.36	4	1	1	25.38	21.22
4	0	0	52.92	48.12	5	1	1	12.73	-11.03
6	0	0	4.58	5.99	6	1	1	17.61	15.11
1	1	0	22.11	24.67	1	2	1	12.85	14.28
2	1	0	18.52	-21.55	2	2	1	7.81	-4.77
3	1	0	13.96	13.64	3	2	1	29.03	32.63
4	1	0	33.72	31.89	4	2	1	8.12	7.28
5	1	0	27.93	24.61	6	2	1	10.63	-7.73
6	1	0	37.34	-33.37	7	2	1	32.79	32.80
7	1	0	10.95	9.94	1	3	1	21.17	22.11
0	2	0	35.82	-29.45	2	3	1	29.03	32.48
1	2	0	18.52	-21.34	3	3	1	14.14	-16.25
2	2	0	53.85	62.21	6	3	1	20.59	19.66
3	2	0	12.57	15.12	1	4	1	25.38	21.29
4	2	0	9.80	-7.66	2	4	1	8.12	7.29
5	2	0	9.85	-7.72	5	4	1	28.34	27.93
6	2	0	28.81	26.62	6	4	1	12.29	13.04
1	3	0	13.96	13.64	0	5	1	48.66	36.73
2	3	0	12.57	15.33	1	5	1	12.73	-11.22
3	3	0	28.12	33.14	4	5	1	28.34	27.75
4	3	0	20.02	-24.08	5	5	1	4.58	-4.73
6	3	0	24.54	26.10	6	5	1	9.90	11.37
7	3	0	26.25	34.58	1	6	1	17.61	15.05
0	4	0	54.77	48.39	2	6	1	10.63	-7.77
1	4	0	33.72	31.64	3	6	1	20.59	19.82
2	4	0	9.80	-7.85	4	6	1	12.29	13.09
3	4	0	20.02	-23.79	5	6	1	9.90	11.16
4	4	0	29.15	34.02	0	7	1	4.12	-2.65
5	4	0	13.60	12.76	2	7	1	32.79	32.75
6	4	0	10.05	9.99	0	0	2	9.59	4.81
1	5	0	27.93	24.63	2	0	2	36.74	36.47
2	5	0	9.85	-7.93	4	0	2	17.23	10.21
4	5	0	13.60	13.08	6	0	2	23.41	20.83
5	5	0	34.96	41.09	1	1	2	19.90	21.66
6	5	0	11.53	-14.72	2	1	2	7.07	6.32
0	6	0	4.58	5.57	3	1	2	23.22	21.74
1	6	0	37.34	-33.23	4	1	2	11.14	-9.47
2	6	0	28.81	26.98	5	1	2	17.80	15.95
3	6	0	24.54	25.88	6	1	2	10.58	9.96
4	6	0	10.05	9.80	7	1	2	20.52	19.19
5	6	0	11.53	-14.41	0	2	2	36.74	36.49
1	7	0	10.95	9.89	1	2	2	7.07	6.26
3	7	0	26.25	34.70	2	2	2	10.95	8.00
1	0	1	25.85	29.05	3	2	2	6.40	-4.48
5	0	1	48.66	36.85	4	2	2	23.75	26.19
7	0	1	4.12	-2.68	6	2	2	12.25	14.47
0	1	1	25.85	28.98	1	3	2	23.22	21.74
1	1	1	25.51	-32.32	2	3	2	6.40	-4.54
2	1	1	12.85	14.35	3	3	2	12.49	14.33
3	1	1	21.17	22.02	4	3	2	6.48	7.17

Fortsetzung: PtJ₄ • 2H₂O

h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c
5	3	2	21.52	23.19	0	5	3	19.36	-15.45
6	3	2	7.48	-7.80	1	5	3	23.17	19.59
7	3	2	10.15	11.68	2	5	3	49.80	49.09
0	4	2	17.23	10.13	3	5	3	15.43	-15.10
1	4	2	11.14	-9.40	1	6	3	22.27	20.73
2	4	2	23.75	26.24	2	6	3	14.25	13.63
3	4	2	6.48	7.09	3	6	3	12.69	11.78
4	4	2	10.72	12.72	4	6	3	20.74	-22.97
5	4	2	4.58	-3.81	0	7	3	53.81	51.02
6	4	2	14.53	19.13	1	7	3	4.12	-3.69
1	5	2	17.72	15.94	2	7	3	10.00	-11.30
3	5	2	21.52	23.20	0	0	4	27.60	-28.14
4	5	2	4.58	-3.91	2	0	4	60.92	66.23
5	5	2	7.75	9.88	4	0	4	4.12	-6.01
0	6	2	23.41	20.96	6	0	4	36.61	29.20
1	6	2	10.58	9.91	1	1	4	20.47	21.28
2	6	2	12.25	14.36	2	1	4	18.00	18.63
3	6	2	7.48	-7.73	3	1	4	27.57	26.59
4	6	2	14.53	19.19	4	1	4	34.35	-28.61
1	7	2	20.52	19.20	5	1	4	15.17	13.24
3	7	2	10.15	11.64	6	1	4	33.76	30.48
1	0	3	10.34	11.35	7	1	4	22.41	24.99
3	0	3	56.48	49.70	0	2	4	60.92	66.31
5	0	3	19.36	-15.66	1	2	4	18.00	18.45
7	0	3	53.81	51.07	2	2	4	12.92	-15.28
0	1	3	10.34	11.47	3	2	4	13.04	-13.47
1	1	3	48.06	54.00	4	2	4	43.01	43.26
2	1	3	30.23	31.90	5	2	4	5.39	7.02
3	1	3	44.38	-37.92	6	2	4	10.05	10.08
4	1	3	14.66	13.70	1	3	4	27.57	26.59
5	1	3	23.17	19.26	2	3	4	13.04	-13.66
6	1	3	22.27	20.62	3	3	4	4.90	6.92
7	1	3	4.12	-3.23	4	3	4	21.73	21.88
1	2	3	30.23	32.02	5	3	4	35.90	36.20
2	2	3	7.62	8.17	6	3	4	24.25	-23.95
3	2	3	4.24	-4.48	0	4	4	4.12	-6.25
4	2	3	11.87	-12.65	1	4	4	34.35	-28.39
5	2	3	49.80	49.33	2	4	4	43.01	43.43
6	2	3	14.25	13.55	3	4	4	21.73	21.62
7	2	3	10.00	-11.40	4	4	4	5.57	4.03
0	3	3	54.77	49.46	5	4	4	13.53	-11.71
1	3	3	44.38	-38.07	6	4	4	23.17	24.88
2	3	3	4.24	-4.23	1	5	4	15.17	13.21
3	3	3	24.23	28.19	2	5	4	5.39	7.22
4	3	3	34.61	34.55	3	5	4	35.90	36.25
5	3	3	15.43	-14.90	4	5	4	13.53	-12.00
6	3	3	12.69	12.07	0	6	4	36.61	29.59
1	4	3	14.66	13.58	1	6	4	33.76	30.35
2	4	3	11.87	-12.67	2	6	4	10.05	9.75
3	4	3	34.61	34.83	3	6	4	24.25	-23.75
4	4	3	16.58	20.67	4	6	4	23.17	25.06
6	4	3	20.74	-22.89	1	7	4	22.41	25.04

5.6.4. Rechenprogramme

- 1) Umrechnung der beobachteten Intensitäten in F^2 -Werte aus Weissenberg-Aufnahmen;
- 2) Ausgleichsrechnung für das monokline System mit $\sin^2\theta$ -Berechnung;
- 3) Ausgleichsrechnung für das rhombische System mit $\sin^2\theta$ -Berechnung;
- 4) Allgemeines Strukturfaktor- und Fourier-Programm;
- 5) Full Matrix Least-squares-Programm;
- 6) Abstände- und Winkel-Programm.

Die Programme 1) - 3) wurden ursprünglich für die Rechenanlage "ZUSE Z23" von Dr. H. G. SCHNERING geschrieben. Anschließend arbeiteten Dr. P. WODITSCH, Dr. P. FUNKE und Dipl. Chem. J. RATH sie für die Rechenanlage "CDC 3300" der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg um. Für die Überlassung der Programme 4) - 6) danke ich Priv. Doz. Dr. H. BURZLAFF und Dr. R. BÖHME.

Den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die Bereitstellung von Rechenzeit und für ihre Unterstützung.

6. Literaturverzeichnis

- 1) G. THIELE und K. BRODERSEN,
Fortsehr. chem. Forsch. 10, 631 (1968).
- 2) U. WIESE, H. SCHÄFER, H. G. v. SCHNERING,
C. BRENDDEL und K. RINKE,
Angew. Chem. 82, 135 (1970).
- 3) G. THIELE und P. WODITSCH,
Angew. Chem. 81, 706 (1969).
- 4) K. BRODERSEN, G. THIELE und B. HOLLE,
Z. anorg. allg. Chem. 369, 154 (1969).
- 5) H. SCHÄFER und U. WIESE,
J. Less - Common - Metals 24, 55 (1971).
- 6) K. KROGMANN,
Z. Naturforsch. 23 b, 1012 (1968).
- 7) G. CLEMENTI,
Nuovo Cimento 2, 199 (1855).
- 8) L. LASSAIGNE,
J. Chim. med. 8, 708 (1832).
- 9) S. A. SHCHUKAREV, T. A. TOLMACHEVA und
G. M. SLAVUTSKAYA,
Z. neorg. Chim. (J. anorg. Chem. [UdSSR])
9, 2501 (1964).
- 10) W. MANCHOT und G. LEHMANN,
Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1224 (1930).
- 11) G. VAN PRAAGH und E. K. RIDEAL,
Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 134, 394 (1931).

- 12) E. D. RUCHKIN und M. N. SOKOLOVA,
Russ. J. Inorg. Chem. 15, 1267 (1970).
- 13) L. WÖHLER und F. MÜLLER,
Z. anorg. allg. Chem. 149, 380 (1925).
- 14) B. HOLLE,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1968.
- 15) G. THIELE, K. BRODERSEN, E. KRUSE und B. HOLLE,
Chem. Ber. 101, 2771 (1968).
- 16) H. SCHÄFER,
"Chemische Transportreaktionen", Verlag Chemie,
Weinheim 1962.
- 17) L. TROOST und P. HAUTEFEUILLE,
C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 84, 946 (1877).
- 18) W. R. HODGKINSON und F. K. S. LOWNDES,
Chem. N. 58, 187 (1888).
- 19) E. KRUSE,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1967.
- 20) U. WIESE,
Dissertation Univ. Münster 1970.
- 21) P. WODITSCH,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1969.
- 22) H. RAU und A. RABENAU,
Nachr. Chem. Techn. 15, 1967, 16.
- 23) H. RAU und A. RABENAU,
Mater. Res. Bul. 2, 609 (1967).
- 24) H. RAU und A. RABENAU,
Solid State Commun. 5, 331 (1967).

- 26) B. CORAIN und A. J. POE,
J. Chem. Soc. [London] (A) 1967, 1633.
- 27) G. R. ARGUE und J. J. BANEWICZ,
J. inorg. nuclear Chem. 25, 923 (1963).
- 28) G. C. MROZEK,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1971.
- 29) D'ANS - LAX,
Taschenbuch für Chemiker und Physiker,
3. Auflage, Bd. III (1970) S. 258.
- 30) K. NAKAMOTO,
"Infrared Spectra of Inorganic Compounds",
2. Auflage, WILEY - Interscience, New York
(1970) S. 166.
- 31) K. SAGEL,
Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer
Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1958).
- 32) J. BUERGER,
"X-Ray Crystallography",
J. Wiley & Sons Inc., New York (1958).

Lebenslauf

Am 23.9.1944 wurde ich als Sohn des Friseurmeisters Heinrich Weigl und seiner Ehefrau Lisalore, geb. Schaffner, in Mallersdorf/Ndb geboren.

Von 1950 bis 1955 besuchte ich die Volksschule in Straubing, anschließend wechselte ich an die dortige Ludwig-Oberrealschule über, die ich 1964 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Herbst 1964 begann ich das Studium in den Fächern Chemie und Biologie für das Lehramt an höheren Schulen an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Nach dem Wintersemester 1967 setzte ich mein Studium an der Universität München fort. Im Herbst 1968 legte ich die Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien in den Fächern Chemie und Biologie ab.

Im Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg führte ich in der Zeit vom Januar 1969 bis April 1971 unter Leitung von Dozent Dr. G. Thiele vorliegende Doktorarbeit aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990